

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELLA BRAGANÇA

**AVALIAÇÃO E MONITORAMENTO DOS MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DO
CONCRETO EXPOSTO AOS ÍONS CLORETO E SULFATO E O EFEITO DA
ADIÇÃO DE NANO-Fe₃O₄ POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA**

CURITIBA

2014

MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELLA BRAGANÇA

**AVALIAÇÃO E MONITORAMENTO DOS MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DO
CONCRETO EXPOSTO AOS ÍONS CLORETO E SULFATO E O EFEITO DA
ADIÇÃO DE NANO-Fe₃O₄ POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA**

Tese apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração em Engenharia e Ciências de Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Cláudia Eliana Bruno Marino

CURITIBA

2014

B813a

Bragança, Mariana D'Orey Gaivão Portella

Avaliação e monitoramento dos mecanismos de deterioração do concreto exposto aos íons cloreto e sulfato e o efeito da adição de nano-Fe₃O₄ por espectroscopia de impedância eletroquímica / Mariana D'Orey Gaivão Portella Bragança. – Curitiba, 2014.
165f. : il. color. ; 30 cm.

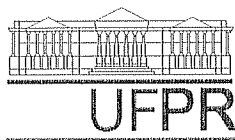
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), 2014.

Orientador: Cláudia Eliana Bruno Marino .

Bibliografia: p. 145-156.

1. Concreto armado. 2. Ions. 3. Resistência de materiais. 4. Espectroscopia de impedância . I. Universidade Federal do Paraná. II. Marino, Cláudia Eliana Bruno. III. Título.

CDD: 620.137



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

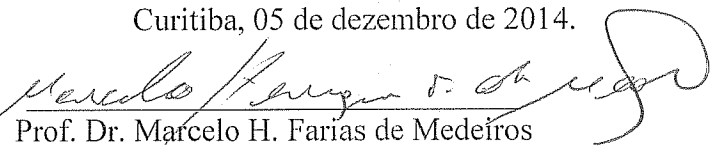
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos cinco dias do mês de dezembro de 2014, no Auditório do CESEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a sexagésima quinta defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Claudia Eliana Marino Zarkin (UFPR), Marcelo Henrique Farias de Medeiros (UFPR), Ramon S. C. Paredes (UFPR), Almir Sales (UFSCar), Sidnei Antônio Pianaro (UEPG). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELLA BRAGANÇA** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“AVALIAÇÃO E MONITORAMENTO DOS MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DO CONCRETO EXPOSTO AOS ÍONS CLORETO E SULFATO E O EFEITO DA ADIÇÃO DE NANO-Fe₃O₄ POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

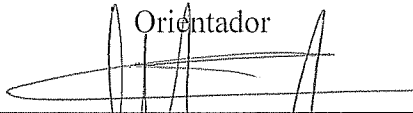
Curitiba, 05 de dezembro de 2014.


Prof.^a Dr.^a: Claudia Eliana Marino Zarkin

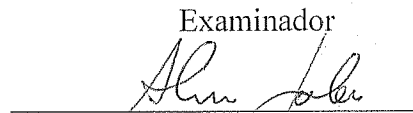
Orientador


Prof. Dr. Marcelo H. Farias de Medeiros


Examinador


Prof. Dr. Ramon S. C. Paredes

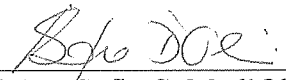
Examinador


Prof. Dr. Almir Sales

Examinador


Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro

Examinador


Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

A um dos homens mais incríveis que já conheci,
meu amado avô, referencial como engenheiro e ser humano,
Manuel Maria Mousinho de Albuquerque Mascaranhas Gaivão
(*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela benção da vida e por iluminar meus passos, acalantar o meu coração e encorajar a minha jornada todos os dias.

Ao meu amado pai e professor, eterno entusiasta de minha caminhada acadêmica, Dr. Kleber Franke Portella, pela sua incansável dedicação, carinho e paciência. Sem o seu amor, apoio e sermões, com certeza este trabalho não teria sido concluído. Sem o seu exemplo eu, com certeza, não estaria seguindo este caminho apaixonante!

Ao meu melhor amigo, querido e amado marido, Luciano Martignoni Bragança, pelas inúmeras demonstrações de amor durante toda a execução deste trabalho, na forma de paciência e compreensão, de xícaras de chá para aquecer as noites de estudo, ou de lembrança do real significado da vida. Sem você, nada disso faria sentido.

Aos meus saudosos mãe e irmão, Margarida Maria Andrade de Orey Gaivão Portella, e Pedro d'Orey Gaivão Portella, que novamente juntos, me olham do céu e iluminam a minha caminhada. Só eu sei o quanto vocês tem intercedido por nós! Esta conquista só seria mais alegre se vocês estivessem aqui, junto conosco.

Ao meu irmão, Guilherme d'Orey Gaivão Portella, e ao restante de minha família brasileira e portuguesa, sobrinhas, cunhados, tios, primos e avós, pelo carinho da torcida pelo sucesso deste trabalho.

Aos queridos amigos da Ambiental, do Estanis e da Velha Guarda, em especial à Aline Pereira e Heloisa Zanin, pela amizade, divertidos momentos de descontração e apoio incondicional, principalmente nas horas de fraqueza.

Aos amigos e colegas do Grupo de Pesquisa em Biomateriais e Eletroquímica da Universidade Federal do Paraná, pelo companheirismo, parceria e apoio ao longo de todo esse trabalho.

Aos amigos e colegas do Departamento de Tecnologia em Estruturas Cíveis do Instituto Lame, em especial ao Grupo de Durabilidade de Materiais, pelas inúmeras discussões, apoio laboratorial, cafés com ciência e momentos de descontração.

Aos Institutos Lactec, Departamento de Tecnologia em Estruturas Cíveis, Gerente Dr. Luiz Alkimin de Lacerda, pela oportunidade, confiança e apoio no desenvolvimento desta tese.

À Companhia Paranaense de Energia (COPEL), às Centrais Elétricas do Rio Jordão (ELEJOR) e ao Programa de Pesquisa e Desenvolvimento da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) pelo apoio e suporte, por meio dos P&D 6491-0301/2013 e 2945-0004/2013.

Aos professores, coordenação e funcionários do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná.

Agradeço especialmente à minha orientadora, Prof. Dr. Cláudia Eliana Bruno Marino, pela acolhida, confiança e dedicação aos alunos e à ciência, que nos motiva todos os dias a querer e buscar cada vez mais.

E, a todos os demais que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta tese.

RESUMO

Determinados agentes iônicos presentes nos mais diversos ambientes (solo, água e ar) aos quais as obras de engenharia estão expostas como, por exemplo, os íons cloreto e sulfato, tendem a reagir com os hidratos do cimento, modificando as propriedades do concreto ou argamassa, levando a uma diminuição do tempo de sua vida útil. Ainda, em estruturas armadas, estes agentes influenciam na qualidade da dupla camada (concreto/barra), favorecendo o processo de corrosão da armadura, devido à interação iônica ou modificação da alcalinidade do meio. O diagnóstico desta diminuição da durabilidade normalmente envolve o desenvolvimento de ensaios laboratoriais, com a necessidade de extração de corpos de prova. Especificamente, para o concreto armado, testes envolvendo métodos eletroquímicos para a análise do potencial de corrosão e da resistência de polarização, bem como a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica têm sido utilizados quando da exposição a íons cloreto, devido à possibilidade de obtenção em campo da probabilidade e da taxa de corrosão em determinados pontos da estrutura. No entanto, pouco vem sendo desenvolvido acerca de outros agentes corrosivos, como os íons sulfato e, devido à complexidade do concreto, a interpretação destes resultados nem sempre é trivial. Outro desafio adveio da necessidade de interromper ou evitar estas reações químicas entre os produtos de hidratação do cimento e os diversos agentes agressivos. Técnicas envolvendo o aumento da qualidade do concreto, especificamente a permeabilidade, ainda são avaliadas como as mais promissoras. Mas, os avanços obtidos no estudo de compostos em escala nanométrica, como o dióxido de silício, têm possibilitado o desenvolvimento não só de concretos quimicamente mais resistentes, como também, de tratamento do material em estruturas susceptíveis ou em fase inicial de degradação. Assim, o presente trabalho visou o desenvolvimento de estudo eletroquímico de causa e efeito dos mecanismos de deterioração do concreto exposto aos íons cloreto e sulfato, com possível modificação das propriedades devido a adição de 1% (massa%/massa de cimento) de nano-Fe₃O₄ na dosagem padrão. Para tal, óxidos nanométricos, dentre os quais óxidos de silício, ferro, titânio e alumínio foram caracterizados e analisados quanto ao desempenho físico-químico em dosagens de concreto, tanto do ponto de vista mecânico, quanto e principalmente frente à durabilidade relativa a um padrão de referência, em condições de envelhecimento laboratorial em meio contendo íons agressivos. Os resultados obtidos evidenciaram a possibilidade de utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para o acompanhamento da diminuição desta durabilidade relativa do concreto sujeito à exposição aos íons cloreto e sulfato, sendo possível a detecção dos processos de corrosão em estágios iniciais de degradação. Ainda, foi verificada a melhora das propriedades mecânicas e físico-químicas do material com a adição de 1% (massa%/massa de cimento) de óxidos nanométricos, com destaque para o nano-Fe₃O₄, possibilitando o desenvolvimento de materiais de maior durabilidade.

Palavras-Chave: Concreto armado. Íons cloreto e sulfato. Durabilidade. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Nano-Fe₃O₄.

ABSTRACT

The buildings can be exposed to ionic agents present in environment (soil, water and air), such as chloride and sulfate, which ones tend to react with the cement hydrates and could modify the concrete or mortar properties, dropping the materials lifetime. Especially in reinforced structures, these agents influence the double layer (concrete/bar) quality, promoting the bar corrosion due the ionic interaction or the modification of the environment alkalinity. The diagnosis of this durability reduction involves laboratory tests and the specimens' extraction is normally necessary. Specifically for reinforced concrete there are some electrochemical tests, such as the corrosion potential, the polarization resistance and the electrochemical impedance spectroscopy that have been widely used to study the chloride ions exposition, because of the possibility of obtaining, even in the field, the corrosion probability and rate of some points in the structure. However, there is little research developed about electrochemical tests to study the exposition to other corrosive agents, such as sulfate ions. Furthermore, because of the concrete complexity, the results interpretation is not trivial. Another challenge is the necessity of stopping or avoiding these chemical reactions between the products of cement hydration and the aggressive agents. Currently, the most promising techniques involve the enhancement of concrete quality, especially from the permeability. Although, there are some advances in the nanoscale compounds studies, which have raised the development of more chemically resistant concretes and also special treatments for the material presented on structures in early stages of degradation. The present thesis aimed the development of a cause and effect electrochemical study of distress mechanisms in concrete with and without additions of nano-Fe₃O₄ in partial cement replacement, used to enhance the material's durability. For that, nanoscale ceramic oxides, such as silicon, titanium, iron and aluminum oxides were characterized and added in concrete dosages, as partial replacement of cement. The obtained material was analyzed for physical and chemical measurements, to evaluate the structural performance and the durability characteristics under laboratory aggressive ions exposition. The obtained results confirmed the electrochemical impedance spectroscopy as an ideal technique for monitoring the durability drop of concrete subject to sulfate and chloride ions exposition and with that it was possible to detect the corrosion and deterioration in early stages. In addition, there was developed a new concrete, with better mechanical and physicochemical properties by the addition of 1% nano-Fe₃O₄, enabling the dosage of more durable concretes.

Keywords: Reinforced concrete. Chloride and sulphate ions. Durability. Electrochemical impedance spectroscopy . Nano-Fe₃O₄.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. Microestrutura de concreto com a/c de 0,30, após 100 dias de cura úmida. Imagem obtida a partir de microscópio eletrônico de varredura (SEM), com ampliação de 500x.	35
FIGURA 2.2. Microscopia ilustrativa de cristais de etringita e monossulfato hidratado em concreto.	43
FIGURA 2.3. Diagrama de Medição e Análise de EIS.	56
FIGURA 2.4. Diagrama do plano completo para análise de concreto e respectivo circuito equivalente proposto.	56
FIGURA 2.5. Decomposição do espectro de impedância do sistema pasta de cimento/ armadura para melhor interpretação dos mecanismos desenvolvidos.	59
FIGURA 2.6. Exemplo de circuito de Randles.....	60
FIGURA 2.7. Esquema apresentado por Koleva <i>et al.</i> (2008) para detalhamento da interpretação dos resultados de EIS em concreto armado, sendo (a) a representação dos mecanismos eletroquímicos desenvolvidos no material; (b) o circuito equivalente proposto para análise matemática dos parâmetros elétricos; e (c) o diagrama de Nyquist obtido.	62
FIGURA 3.1. Esquema experimental dos CP's preparados para análises eletroquímicas.....	70
FIGURA 3.2. Fluxograma dos materiais e métodos utilizados no preparo das argamassas e concretos de referência e com adições.	73
FIGURA 3.3. Fluxograma de representação dos procedimentos adotados para envelhecimento acelerado das argamassas e concretos armados.....	74
FIGURA 3.4. Representação esquemática dos ensaios realizados para caracterização das propriedades mecânicas e físicas das argamassas e concretos.	75
FIGURA 3.5. Representação esquemática dos ensaios realizados para caracterização das propriedades mecânicas e físicas das argamassas e concretos.	76

FIGURA 3.6. Esquema da célula eletroquímica de medição (a) e fotografia do arranjo experimental (b) utilizado para a análise por espectroscopia de impedância.....	78
FIGURA 3.7. Desenho esquemático para representação da análise do diagrama de EIS (diagrama de Bode).....	80
FIGURA 3.8. Representação esquemática das técnicas de caracterização utilizadas após o envelhecimento acelerado de argamassas e concretos.....	82
FIGURA 4.1. Gráfico da resistência mecânica à compressão axial das amostras de argamassa curadas em câmara úmida. A resistência mecânica do cimento utilizado está representada com a linha pontilhada.	86
FIGURA 4.2. Gráfico da variação dimensional resultante de barras de argamassa expostas à solução de Na_2SO_4	88
FIGURA 4.3. Fotografias dos CP's de argamassa preparados para o ensaio de variação dimensional, antes (a) e após (b) o envelhecimento acelerado.	89
FIGURA 4.4. Micrografias obtidas por SEM dos CP's de argamassa preparados com AB e envelhecidos em solução de Na_2SO_4 , sendo o interior (a) e a superfície ou eflorescência (b), com ampliações de 1200 vezes.....	90
FIGURA 4.5. Gráfico da análise química elementar obtida por EDS com estudo de razões atômicas posterior para verificação da formação de subprodutos da reação com sulfato para caracterização das amostras rompidas resultantes do ensaio de variação dimensional mantidas em solução de cal e de sulfato.	91
FIGURA 4.6. Voltametria cíclica (CV) da argamassa armada, realizadas após 322 dias de exposição em dessecador e em câmara de sulfato (2% SO_2) (a) e em dessecador e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (b), relativas ao eletrodo de calomelano saturado.....	92
FIGURA 4.7. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de argamassa armada, curada em câmara úmida até os 28	

<p>dias e mantida em dessecador por 322 dias, como padrão de referência. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado.....</p>	95
<p>FIGURA 4.8. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de argamassa armada, curada em câmara úmida até os 28 dias e mantida em câmara de névoa salina (5% NaCl) por 264 dias. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado.....</p>	98
<p>FIGURA 4.9. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de argamassa armada, curada em câmara úmida até os 28 dias e mantida em câmara de SO₂ (2%) por 322 dias. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado.</p>	100
<p>FIGURA 4.10. Micrografias, por SEM, com ampliação de 1000 vezes, obtidas das amostras de argamassa após 300 dias de envelhecimento, sendo (a) 5% NaCl, superfície externa do CP; (b) 5% NaCl, região interna do CP; (c) 5% NaCl, análise química elementar; (d) 2% SO₂, superfície externa do CP.</p>	105
<p>FIGURA 4.11. Análise química elementar, apresentada em termos de razão atômica, obtidos para as amostras de argamassa após 300 dias de envelhecimento, sendo (a) 5% NaCl e (b) 2% SO₂.</p>	106
<p>FIGURA 4.12. Análise microscópica (ampliação de 400 vezes) da barra de aço carbono após exposição de aproximadamente 300 dias nos meios (a) padrão de referência, (b) 5% NaCl, e (c) 2% SO₂. Área de corrosão vermelha destacada pelo retângulo.</p>	107
<p>FIGURA 4.13. Representação esquemática dos estudos desenvolvidos e resultados obtidos para as argamassas.....</p>	108

FIGURA 4.14. Resistência à compressão axial do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para as idades de 1 (apenas CR), 7, 28 e 91 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados (3 CP's por idade).....	108
FIGURA 4.15. Módulo de elasticidade do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para as idades de 7 (apenas CR), 28 e 91 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados (3 CP's por idade).	109
FIGURA 4.16. Resistência à Tração por Compressão Diametral do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para a idade de 28 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados.	109
FIGURA 4.17. Absorção de Água após Saturação e Fervura do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para a idade de 28 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados.	109
FIGURA 4.18. Índice de Vazios Após Saturação e Fervura do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para a idade de 28 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados.	110
FIGURA 4.19. Permeabilidade à Água do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para a idade de 28 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados.	110

FIGURA 4.20. Voltametria cíclica (CV) dos concretos CR e C4, realizadas após 270 dias de exposição em dessecador (a), em câmara de sulfato (2% SO ₂) (b) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (c), relativas ao eletrodo de calomelano saturado.	115
FIGURA 4.21. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de concreto armado, sem (a/b) e com (c/d) adição de nano-Fe ₃ O ₄ , curado em câmara úmida até os 28 dias e mantido em dessecador por 300 dias, como padrão de referência. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, sendo (a/c) a magnitude da impedância e (b/d) o ângulo de fase.	119
FIGURA 4.22. Desenho esquemático de representação dos CP's de concreto armado, com ou sem adição de nano-Fe ₃ O ₄ , correlacionado com um respectivo diagrama de Bode ilustrativo (EIS).....	120
FIGURA 4.23. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de concreto armado, com e sem adição de nano-Fe ₃ O ₄ , curado em câmara úmida até os 28 dias e mantido em câmara de névoa salina (5% NaCl) até 300 dias. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, sendo (a/c) a magnitude da impedância e (b/d) o ângulo de fase.	122
FIGURA 4.24. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de concreto armado, com e sem adição de nano-Fe ₃ O ₄ , curado em câmara úmida até os 28 dias e mantido em câmara de SO ₂ (2%) por 300 dias. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, sendo (a/c) a magnitude da impedância e (b/d) o ângulo de fase.	125

- FIGURA 4.25. Espectros de FTIR da pasta de cimento extraída de amostras CR e C4, realizadas após 300 dias de exposição em dessecador (a), em câmara de sulfato (2% SO₂) (b) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (c), obtidos para a faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹..... 128
- FIGURA 4.26. Análise termogravimétrica (TG) da pasta de cimento extraída de amostras CR e C4, realizadas após 300 dias de exposição em dessecador (a), em câmara de sulfato (2% SO₂) (b) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (c). O ensaio foi desenvolvido em atmosfera inerte de N₂, entre a temperatura ambiente e 1000 °C, com uma velocidade de varredura de 10 °C.min⁻¹..... 130
- FIGURA 4.27. Difractogramas de raios X (XRD) dos concretos CR e C4, preparados com CP IV 32, obtidos após 300 dias de exposição em dessecador (a), em câmara de sulfato (2% SO₂) (b) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (c). Identificação dos picos: E – etringita; G – gipsita; P – portlandita; Q – quartzo; CS – silicatos de cálcio; CA – aluminatos de cálcio; S – sílica; SF – sal de Friedel; SK – sal de Kuzel..... 134
- FIGURA 4.28. Imagem por SEM dos concretos CR (a/c/e) e C4 (b/d/f), realizada após 300 dias de exposição em dessecador (a/b), em câmara de sulfato (2% SO₂) (c/d) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (e/f). As micrografias foram obtidas com ampliação de 1000 vezes e a identificação dos compostos foi realizada por EDS. 138
- FIGURA 4.29. Imagem por SEM dos concretos CR (a/c/e) e C4 (b/d/f), realizada após 300 dias de exposição em dessecador (a/b), em câmara de sulfato (2% SO₂) (c/d) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (e/f). As micrografias foram obtidas com ampliação de 3000 vezes, para destaque da microestrutura, e a identificação dos compostos foi realizada por EDS. 139

FIGURA 4.30. Representação esquemática dos estudos desenvolvidos e resultados obtidos para os concretos de referência e com adição de nano-Fe ₃ O ₄	140
---	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. Composição Química do Cimento Portland.....	32
TABELA 2.2. Principais Propriedades do Concreto Convencional.....	33
TABELA 2.3. Principais manifestações patológicas em concreto: causa e efeito.	38
TABELA 2.4. Critérios da ASTM para Corrosão do Aço no Concreto	52
TABELA 2.5. Resistência de polarização típica do aço no concreto.	52
TABELA 3.1. Metodologias adotadas para caracterização dos cimentos.	67
TABELA 3.2. Metodologias adotadas para caracterização dos agregados.....	68
TABELA 3.3. Propriedades físico-químicas dos óxidos nanométricos comerciais utilizados como adição para argamassa e concreto, conforme disponibilizado pelo fabricante.....	69
TABELA 3.4. Consumo de materiais utilizados e propriedades do concreto de referência (CR).....	71
TABELA 3.5. Consumo de materiais utilizados e propriedades verificadas na dosagem para concretos com adição de óxidos nanométricos.....	72
TABELA 4.1. Resultados obtidos para a caracterização dos cimentos CP II-Z 32 e CP IV 32.	84
TABELA 4.2. Resultados obtidos para a caracterização dos agregados.	85
TABELA 4.3. Caracterização química dos materiais (cimento e agregados), por XRF.....	85
TABELA 4.4. Potenciais de repouso (E_R), passivação (E_P) e breakdown (E_B) das argamassas mantidas em dessecador e expostas, por 322 dias, em câmara de sulfato (2% SO_2) de névoa salina (5% NaCl).	92
TABELA 4.5. Resultados de porosimetria para as regiões de argamassa e formação de óxido obtidos pela técnica de BET para os diferentes tipos de envelhecimento acelerado.	104
TABELA 4.6. Potenciais de repouso, passivação e “breakdown” dos concretos CR e C4 mantidos em dessecador e expostos, por 270 dias, em câmara de sulfato (2% SO_2) e de névoa salina (5% NaCl). Dados obtidos pela técnica de CV.	116

TABELA 4.7. Perda de massa verificada para os diferentes processos exotérmicos identificados pela análise termogravimétrica de CR e C4.	131
TABELA 4.8. Resultados de porosimetria para os concretos CR e C4, obtidos pela técnica de BET para os diferentes tipos de envelhecimento acelerado.	136

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

θ –	Ângulo de fase
a/c –	Relação água/ cimento
AB –	Agregado artificial basáltico, argamassa de; concreto de
ABF –	Agregado artificial basáltico fino (miúdo)
ABG -	Agregado artificial basáltico graúdo
AC –	Corrente alternada
ACI –	American Concrete Institute
Afm –	Fase monossulfato
Aft –	Fase etringita
B –	Constante de Stearn Geary
BET –	Técnica de porosimetria com cálculo da área superficial pela equação de Brunauer, Emmet e Teller
C –	Capacitância
C1 -	Mistura de concreto com adição de 1% nano-SiO ₂ (substituição ao cimento em percentual de massa)
C2 -	Mistura de concreto com adição de 1% nano-TiO ₂ (substituição ao cimento em percentual de massa)
C3 -	Mistura de concreto com adição de 1% nano-Al ₂ O ₃ (substituição ao cimento em percentual de massa)
C4 -	Mistura de concreto com adição de 1% nano-Fe ₃ O ₄ (substituição ao cimento em percentual de massa)
C ₂ S –	Belita; Silicato bicálcico
C ₃ A –	Aluminato de cálcio
C ₃ S –	Alita; Silicato tricálcico
C ₄ AF –	Ferro aluminato de cálcio
CA-50 –	Aço carbono (específico para utilização em concreto armado) de carga de trabalho equivalente a 500 MPa
CCV –	Concreto convencional
CP('s) –	Corpo(s) de prova
CP II-Z 32 -	Cimento Portland tipo II, composto com pozolana, preparado para resistência mecânica de 32 MPa aos 28 dias.

CP IV 32 -	Cimento Portland tipo IV, pozolânico, preparado para resistência mecânica de 32 MPa aos 28 dias.
CR -	Mistura de concreto de referência (sem adições)
C-S-H –	Silicato de cálcio hidratado; Gel
CV –	Voltametria Cíclica
DC –	Corrente contínua
E_{CORR} –	Potencial de corrosão
EDS –	Sonda de raios X
EIS –	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ESA –	Reação externa por sulfato
FTIR –	Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier
I –	Indutância
i_{CORR} –	Corrente de corrosão
ISA –	Reação interna por sulfato
ITZ –	Zona de transição da Interface agregado/ pasta de cimento
OCP –	Potencial de circuito aberto
PP –	Polipropileno
R –	Resistência
R_0 –	Resistência “offset”, inicial do sistema eletroquímico
RAA/ RAS –	Reação álcali-agregado; Reação álcali-silica
R_{PL} –	Resistência de polarização (ensaio)
R_{POL} –	Resistência de polarização (parâmetro)
R_{SOL} –	Resistência da solução; do eletrólito
SCE -	Eletrodo de referência de calomelano saturado
SEM –	Microscopia eletrônica de varredura
SNIC –	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
SSP –	Solução sintética de poros de concreto
SSS –	Saturada com superfície seca
TGA –	Análise termogravimétrica
XRD -	Difração de raios X
XRF –	Fluorescência de raios X
Z –	Impedância eletroquímica (parâmetro)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
1.1	ESTRUTURA DO TRABALHO	25
1.2	OBJETIVOS	26
1.2.1	Objetivo Geral	26
1.2.2	Objetivos Específicos.....	26
1.3	MOTIVAÇÃO E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA	27
1.4	PUBLICAÇÕES RESULTANTES	27
1.5	TRANSFERÊNCIAS TECNOLÓGICAS	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND	30
2.1.1	Propriedades e Mecanismos do Concreto em Estado Fresco	31
2.1.2	Propriedades e Importância do Concreto Endurecido	33
2.1.3	Microestrutura do Concreto.....	34
2.1.4	Durabilidade do Concreto	35
2.1.4.1	Deterioração do Concreto por Efeitos Físicos	36
2.1.4.2	Deterioração do Concreto por Reações Químicas	37
2.2	UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOMÉTRICOS EM CONCRETO	44
2.3	ANÁLISE DA DETERIORAÇÃO DE CONCRETO ARMADO POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	49
2.3.1	Aspectos sobre a Eletroquímica do Concreto Armado	50
2.3.2	Potencial de Corrosão (OCP/ E_{CORR}).....	51
2.3.3	Resistência de Polarização (R_{PL}).....	52
2.3.4	Voltametria Cíclica (CV).....	53
2.3.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	66
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	66
3.1.1	Cimento Portland	66
3.1.2	Agregados	67
3.1.3	Óxidos Nanométricos.....	68
3.2	METODOLOGIA DE DOSAGENS DA ARGAMASSA E DO CONCRETO COM E SEM ADIÇÕES DE NANOMATERIAIS.....	69

3.2.1	Dosagem de Argamassa de Referência	69
3.2.2	Dosagem de Concreto de Referência (CR) e com Adições (C1, C2, C3 e C4)	71
3.3	METODOLOGIAS DE ENVELHECIMENTO ACELERADO APLICADAS À ARGAMASSA E AO CONCRETO	73
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS DA ARGAMASSA E DO CONCRETO.....	74
3.5	ESTUDO DO PROCESSO DE DETERIORAÇÃO DO CONCRETO E DA ARGAMASSA EM MEIOS CONTENDO ÍONS CLORETO E SULFATO	75
3.5.1	Variação Dimensional de Argamassa Exposta à Solução de Na_2SO_4	76
3.5.2	Voltametria Cíclica do Sistema Armadura/Argamassa e Armadura/Concreto.....	76
3.5.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Sistema Armadura/ Argamassa e Armadura/ Concreto	77
3.6	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO CONCRETO E DAS ARGAMASSAS APÓS A EXECUÇÃO DE ENSAIOS OU EXPOSIÇÃO A MEIOS AGRESSIVOS CONTENDO ÍONS CLORETO E SULFATO	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO E DOS AGREGADOS	83
4.2	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DA ARGAMASSA.....	86
4.3	ESTUDO DO PROCESSO DE DETERIORAÇÃO DE ARGAMASSA EM MEIOS CONTENDO ÍONS CLORETO E SULFATO.....	87
4.3.1	Variação Dimensional de Argamassa Exposta à Solução de Na_2SO_4	87
4.3.2	Voltametria Cíclica do sistema argamassa/armadura.....	91
4.3.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do sistema argamassa/ armadura.....	94
4.3.3.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da Argamassa Padrão de Referência	95

4.3.3.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da Argamassa Exposta a Meio Agressivo contendo Íons Cloreto.....	97
4.3.3.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da Argamassa Exposta a Meio Agressivo contendo Íons Sulfato	100
4.3.4	Comparação dos Processos de Deterioração de Argamassa nos Meios contendo Íons Cloreto e Sulfato com Caracterização da Matriz Cimentícia	103
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS DO CONCRETO DE REFERÊNCIA E COM ADIÇÕES NANOMÉTRICAS.....	108
4.5	ESTUDO DO PROCESSO DE DETERIORAÇÃO DE CONCRETO DE REFERÊNCIA E COM ADIÇÃO DE 1% NANO-Fe ₃ O ₄ EXPOSTO A MEIOS CONTENDO ÍONS CLORETO E SULFATO	114
4.5.1	Voltametria cíclica do sistema concreto/armadura.....	114
4.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Sistema Concreto/ Armadura.....	118
4.5.2.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Concreto Padrão de Referência	118
4.5.2.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de Concreto Exposto a Meio Agressivo contendo Íons Cloreto	121
4.5.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de Concreto Exposto a Meio Agressivo contendo Íons Sulfato	124
4.5.3	Comparação dos Processos de Deterioração dos Concretos nos Meios contendo Íons Cloreto e Sulfato com Caracterização da Matriz Cimentícia	127
5	CONCLUSÕES.....	141
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
	APÊNDICES	157

1 INTRODUÇÃO

Entende-se por durabilidade a expectativa de vida útil de um determinado material, sob condições ambientais. Especificamente, para o concreto de cimento Portland, de acordo com o “American Concrete Institute (ACI)”, esta propriedade representa a capacidade de resistir à ação de intempéries, reação química, abrasão ou qualquer outro tipo de deterioração, sem perder a sua funcionalidade e forma original (ACI Committee 201, 2008).

Devido às propriedades microestruturais, o concreto convencional (CCV) é tradicionalmente um material de baixa permeabilidade (em torno de 10^{-8} cm.s⁻¹), mas que permite a entrada de água através de seus poros, afetando a sua durabilidade (CARVALHO, 2008). Ainda assim, estudos indicam que mesmo em condições agressivas, o tempo de vida útil deste compósito varia entre 50 e 100 anos, mesmo sem grande manutenção estrutural (MONTEIRO & KURTIS, 2002).

Dentre os diversos fatores que influenciam na redução do tempo de vida útil do CCV estão: i) as manifestações patológicas desencadeadas por reações químicas que ocorrem devido a sua exposição a meios ou agentes agressivos (MEHTA & MONTEIRO, 2008); ii) os processos de lixiviação da pasta de cimento a qual ocorre em função do contato direto do concreto com a água corrente, ocasionando a hidrólise e o arraste de materiais particulados e, principalmente, íons cálcio (descalcificação), com perda de massa dos componentes da pasta (hidróxido de cálcio e silicato hidratado) (YANG, JIANG, ZHANG, PU, & XU, 2011); e iii) a concentração de dióxido de carbono e de outros poluentes no ambiente, os quais tendem a penetrar nos poros do concreto, que apresentam solução tipicamente alcalina, reduzindo o seu pH para valores inferiores a 9, devido à salinização da portlandita Ca(OH)_2 e de outros hidróxidos presentes (MONTEIRO, BRANCO, BRITO, & NEVES, 2012).

Em regiões litorâneas, os problemas de degradação e de corrosão estão normalmente relacionados à difusão de íons cloreto (Cl^-) pela superfície das edificações. Com os ciclos naturais de molhagem e secagem (água da chuva, orvalho e radiação solar) a que estão sujeitas quando expostas à atmosfera marinha, estes ânions penetram através dos poros do material por capilaridade,

acumulando-se nos vazios e difundindo-se ao seu interior até a armadura (MEIRA, ANDRADE, ALONSO, BORBA JR., & PADILHA JR., 2010).

Ainda, um dos principais aspectos relacionados à durabilidade de concreto é a reação dos produtos de hidratação do cimento (alumina e hidróxido de cálcio) com os íons sulfato (SO_4^{2-}) presentes nos efluentes industriais (água e ar), solo, matéria orgânica em decomposição, entre outros. De forma similar ao cloreto, estes ânions tendem a penetrar no concreto através de sua superfície, gerando novos produtos e, em muitos casos, expansões localizadas (MONTEIRO & KURTIS, 2002; AHMAD, 2003).

O diagnóstico da diminuição da durabilidade do concreto devido a estas manifestações patológicas normalmente envolve a aplicação de ensaios laboratoriais, como resistência mecânica, massa específica, microscopia óptica e eletrônica de varredura, espectroscopia de fluorescência de raios X, difratometria de raios X e espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier, com a necessidade prévia de extração e preparo de corpos de prova (CP's) e de amostras. Especificamente, para o concreto armado, testes envolvendo métodos eletroquímicos para a análise do potencial de corrosão e de resistência de polarização, bem como a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica têm sido utilizados, quando há a exposição a íons cloreto, mesmo em campo, para o estudo e o monitoramento da taxa de corrosão do metal em determinados pontos da estrutura. No entanto, pela complexidade e heterogeneidade do concreto, a interpretação destes resultados nem sempre é trivial e, portanto, rápida (FELIU V. , GONZÁLEZ, ANDRADE, & FELIU, 1998; GLASSER, MARCHAND, & SAMSOM, 2007).

Outro desafio advém da necessidade de interromper ou evitar as reações químicas entre os produtos de hidratação do cimento e os diversos agentes agressivos. Técnicas envolvendo o aumento da qualidade do concreto, especificamente a permeabilidade (espessura adequada, alto consumo de cimento, baixa relação água/cimento, bom adensamento e cura) ainda são avaliadas como as mais promissoras (AITCIN P. C., 2003). Mas, os avanços obtidos no estudo de compostos em escala nanométrica, como o dióxido de silício, têm possibilitado o desenvolvimento não só de concretos quimicamente mais resistentes, como também, de tratamento do material em estruturas susceptíveis ou em fase inicial de degradação (SANCHEZ & SOBOLEV, 2010). Assim, no presente trabalho, foram

investigados pelo estudo eletroquímico a causa e o efeito de manifestações patológicas em estruturas de concreto submetidas ao ataque por íons sulfato, em comparação aos modelos de íons cloreto, e a sua mitigação ou diminuição resultante da adição de nanomateriais desde a concepção da dosagem. Para tal, óxidos cerâmicos nanométricos, dentre os quais dióxido de silício (SiO_2), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de ferro (Fe_3O_4) e de alumínio (Al_2O_3) foram caracterizados e analisados quanto ao desempenho físico-químico em dosagens de concreto, tanto pelo ponto de vista mecânico, quanto e principalmente frente à durabilidade relativa em condições de envelhecimento laboratorial em meios contendo íons agressivos, de modo a destacar aqueles que apresentaram características de aumento do tempo de vida útil, propícias para o uso em CCV novo.

1.1 ESTRUTURA DO TRABALHO

O documento está dividido em cinco capítulos, sendo o primeiro uma introdução, no qual estão brevemente descritas as principais temáticas da pesquisa, objetivos, motivação e publicações resultantes.

No segundo capítulo está apresentado o estado da arte sobre os principais temas que cercam a pesquisa, dentre os quais: o concreto; a influência da utilização de nanomateriais; os processos de corrosão e as suas análises pelas técnicas eletroquímicas.

No terceiro capítulo, estão descritos os ensaios e as metodologias aplicados e/ou desenvolvidos ao longo da pesquisa, sendo os normatizados apenas citados no texto de forma geral, estando complementado, apenas, quando houve alterações necessárias à sua reprodutibilidade científica.

Os resultados obtidos nesta pesquisa estão relacionados e discutidos no quarto capítulo.

Por fim, no quinto e último capítulo, estão apresentadas as conclusões relacionadas às metodologias aplicadas e aos resultados obtidos, bem como os impactos científicos e técnicas que esta pesquisa de doutorado possibilitou.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Investigar por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) os mecanismos de degradação em corpos de prova de argamassa e de concreto convencional armado, com e sem a adição de nanomateriais à base de Fe_3O_4 (selecionado em estudos preliminares de dosagem e análise de melhoria de desempenho mecânico), submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em câmaras de névoa salina e de dióxido de enxofre, em simulação aos principais agentes de degradação química de materiais cimentícios.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Investigar, por espectroscopia de impedância eletroquímica a cura, a contaminação por íons cloreto ou sulfato e o avanço destas reações químicas em corpos de prova de concreto armado de cimento Portland, tipo CP IV, e de argamassas de cimento Portland, tipo CP-II Z, conformados com agregados graúdos e miúdos contaminados com pirita, a partir das técnicas de caracterização SEM/EDS, XRD, DTA/TG, BET, de modo a desenvolver uma metodologia de análise eletroquímica para os materiais cimentícios armados e à base de cimento Portland.
- Desenvolver concretos de cimento Portland com a substituição de 1% (%massa/massa de cimento) de óxido nanométrico em relação à massa de cimento na mistura e caracterizar os materiais desenvolvidos em acordo com a normatização técnica para observar a alteração das propriedades mecânicas e físico-químicas e avaliar a possibilidade da sua utilização em obras de engenharia.
- Selecionar o concreto desenvolvido com as adições de materiais nanométricos de melhor desempenho mecânico e aplicar técnicas de envelhecimento laboratorial acelerado a este, em relação ao concreto tradicional, para avaliar a durabilidade dos mesmos às condições

extremas de intemperismo (em câmaras com 5% NaCl e 2% SO₂) e os resultados sobre a redução da reatividade e, principalmente, a eficácia da técnica de EIS na visualização do processo de degradação química.

1.3 MOTIVAÇÃO E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

As degradações de estruturas de concreto por reações químicas com agentes agressivos são dependentes de uma série de fatores (exposição ambiental, solicitações externas, permeabilidade e porosidade do material, utilização de componentes reativos, entre outros), e podem ser reduzidas a partir de métodos de dosagem, adições de materiais e de tecnologia de conformação, específicos. No entanto, quando a contaminação for inevitável, há a necessidade do monitoramento contínuo da degradação com identificação dos efeitos deletérios preferencialmente por técnicas não destrutivas, de pequena necessidade de intervenção, baixo custo e que sejam elaboradas de forma “on line” e *in situ*.

Assim, no presente projeto, objetivou-se, como inovação e complementação científicas, o estudo do desenvolvimento de reações químicas entre os componentes da hidratação do cimento e dos agentes agressivos do tipo íons sulfato (oriundos de contaminação interna, por pirita, e externa, em câmara de dióxido de enxofre), em comparação com modelos já estabelecidos para os íons cloreto. Para tanto, foi investigado o monitoramento da deterioração pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizando-se como estudo de caso um concreto com traço de referência e outro substituindo parte em massa do cimento deste, com nano material Fe₃O₄. Este nano composto foi selecionado na parte inicial desta investigação, devido às suas propriedades resultantes, quando foram dosados traços com os nano materiais SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂, em proporções e condições de ensaios similares.

1.4 PUBLICAÇÕES RESULTANTES

BRAGANÇA, M. O. G. P., PORTELLA, K. F., BONATO, M. M., ESCOBEDO, M. L., MARINO, C. E. B. *Non-destructive diagnostics of concrete under sulfate attack by*

electrochemical impedance spectroscopy. Resumo estendido aceito para apresentação pôster no XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMat. Campos do Jordão – SP – Brasil, 29 de setembro a 03 de outubro de 2013.

BRAGANÇA, M. O. G. P., PORTELLA, K. F., BONATO, M. M., ESCOBEDO, M. L., MARINO, C. E. B. *Estudo de Manifestação Patológica por Sulfato em Argamassa preparada com Agregado Artificial Reativo*. Artigo completo aceito para apresentação oral no 55º Congresso Brasileiro de Concreto – IBRACON. Gramado – RS – Brasil, 29 de outubro a 01 de novembro de 2013.

BRAGANÇA, M. O. G. P., GOBI, R. M., PORTELLA, K. F., BONATO, M. M., MARINO, C. E. B. *Desempenho de argamassa com adição de dióxido de silício em escala nanométrica quanto à manifestação patológica por sulfato*. Artigo submetido para apresentação oral no 1º. Congresso Brasileiro de Patologia das Construções – CBPAT. Foz do Iguaçu – PR – Brasil, 21 a 23 de maio de 2014.

BRAGANÇA, M. O. G. P., PORTELLA, K. F., BONATO, M. M., MARINO, C. E. B. *Electrochemical impedance behavior of mortar subjected to sulphate environment – A comparison with the chloride exposure models*. Construction and Building Materials, 68 (2014) 650–658.

BRAGANÇA, M. O. G. P., PORTELLA, K. F., BONATO, M. M., ALBERTI, E., MARINO, C. E. B. *Electrochemical, Mechanical and Physicochemical Performance of nano-Fe₃O₄ in Portland Cement Concrete Aged in Chloride and Sulfate Environmental Chambers*. Artigo completo, submetido à publicação Construction and Building Materials em novembro de 2014.

BRAGANÇA, M. O. G. P., PORTELLA, K. F., BONATO, M. M., ALBERTI, E., MARINO, C. E. B. *Concreto de cimento Portland tipo CP IV 32, com substituição parcial em massa de cimento de até 1% de nano Fe₃O₄, para aplicação em estruturas civis sujeitas a ambientes de maior agressividade ambiental por íons cloreto e sulfato*. Patente de produto, submetida ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual em novembro de 2014.

1.5 TRANSFERÊNCIAS TECNOLÓGICAS

Este trabalho proporcionou o apoio na formação de alunos de graduação por meio de Iniciação Tecnológica (PIBITI/CNPq):

- Julio Cezar Zaupa, aluno de graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Paraná;
- Mateus Eduardo Vieira, aluno de graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Paraná;
- Rafaela Marçal Gobi, aluna de graduação em Engenharia Ambiental da Pontifícia Universidade Católica do Paraná;
- Francine Baroni, aluna de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná;
- Mário Sérgio Costa Filho, aluno de graduação em Química da Universidade Federal do Paraná.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND

De acordo com MEHTA & MONTEIRO (2008), o concreto é o segundo material mais utilizado pelo homem, perdendo apenas para a água. Em 2013, por exemplo, o consumo aparente nacional de cimento, sua principal matéria prima, foi de, aproximadamente, 71 milhões de toneladas, segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2013).

O concreto é utilizado na grande maioria das obras civis, de pequeno a grande porte, devido às suas propriedades de resistência à água (diferente do aço e da madeira, permitindo a construção de barragens e aquedutos), facilidade de conformação em diversas formas e tamanhos (devido à sua característica mecânica de plasticidade, no estado a fresco). Além do seu baixo custo e alta disponibilidade, em conjunto com as barras de aço, permite carregamentos significativos em tração e compressão, sendo neste caso, denominado concreto armado (ASLANI & NEJADI, 2012).

Em função de sua constituição básica, o concreto convencional (CCV) pode ser definido como material compósito, uma vez consiste de um meio aglomerante, formado por cimento, água, areia (agregado miúdo) e aglutinados particulados ou fragmentos de agregado graúdo (rochas, pedras, entre outros). Devido à sua composição, apresenta significativa complexidade microestrutural, na qual suas propriedades físico-químicas podem ser analisadas e justificadas (DIAMOND, 2004).

De forma geral, pode-se dizer que as estruturas em concreto que possuem a característica de impermeabilidade tendem a apresentar longo tempo de vida útil, sendo encontradas edificações de até 2.000 anos em estado de conservação razoável.

O concreto é um material compósito que consiste de um meio aglomerante cimentício, no qual estão aglutinados partículas ou fragmentos de agregados (areia e rocha) e carga (aditivos ou adições). Os componentes do concreto moderno, em cimento Portland, podem ser classificados como (AITCIN P. C., 2000):

- agregado - material granular, constituído por areia, pedras, rochas, escória, resíduos de construção ou demolição, entre outros. No concreto, é categorizado como gráudo (partículas de diâmetro superiores a 4,75 mm) e miúdo (granulometria entre 75 μ m e 4,75 mm);
- argamassa - mistura de areia, cimento e água;
- cimento - material seco e pulverizado, com propriedade aglomerante devido à hidratação;
- cimento Portland - material à base de silicatos reativos de cálcio, que quando hidratados conferem característica adesiva e estabilidade em meio aquoso;
- armadura - barras de aço, utilizadas internamente para reforço estrutural de edificações que necessitam suportar ciclos de carregamentos mecânicos específicos;
- aditivos e adições - materiais adicionados à dosagem antes ou durante a mistura, com propriedades específicas (modificar o tempo de pega, hidratação; plastificantes; incorporadores de ar; reduzir fissuração; diminuir o consumo de cimento; entre outros). Exemplos: fibras, cinzas, materiais nanométricos, polímeros, entre outros.

A partir destes componentes, são preparados diferentes tipos de concreto, os quais normalmente são classificados a partir de suas propriedades físicas (como a densidade) e mecânicas (em especial a resistência à compressão axial). O CCV é o mais utilizado para fins estruturais, uma vez que pode ser dosado de forma a se obter resistências mecânicas à compressão axial variadas (KMITA, 2000).

A obtenção de um concreto com as características necessárias para o atendimento das especificações de uso (prescritas nas normas técnicas específicas, conforme a sua aplicação, como, por exemplo, a NBR 6118 (ABNT, 2014)) depende da adequada hidratação da pasta de cimento, a qual pode influenciar na sua microestrutura e propriedades físico-químicas.

2.1.1 Propriedades e Mecanismos do Concreto em Estado Fresco

O cimento anidro, principal precursor do concreto, é um pó cinza, com partículas angulares de diâmetro entre 1 e 50 μ m, obtido por moagem do clínquer (mistura heterogênea de óxido de cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro) com sulfato

de cálcio. As fases químicas do cimento Portland e suas proporções usuais, estão apresentadas na TABELA 2.1 (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

TABELA 2.1. Composição Química do Cimento Portland.

FONTE: (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

Componente Químico	Símbolo	Proporção no Material
Silicato de cálcio (alita)	C_3S	45 – 60%
Silicato de cálcio (belita)	C_2S	15 – 30%
Aluminato de cálcio	C_3A	6 – 12%
Ferro aluminato de cálcio	C_4AF	6 – 8%

A hidratação do cimento, fundamental para a obtenção do concreto, envolve processos simultâneos de dissolução, reação e de precipitação, dependentes do balanço de carga e da estrutura cristalina tanto das espécies precursoras, quanto dos hidratos formados. Trata-se de um processo heterogêneo, nos quais pelo menos duas fases sólidas (inicial, anidro; e final, hidrato) e uma fase líquida estão envolvidas (SCRIVENER & NONAT, 2011).

Os fenômenos químicos e microestruturais que caracterizam os mecanismos de reação do cimento são complexos e interdependentes e têm como base a combinação de diversos processos, dentre os quais: dissolução ou dissociação; difusão; crescimento; nucleação; complexação e adsorção. Neste contexto, o principal composto de influência na hidratação é a alita (C_3S), devido à sua maior proporção no cimento anidro e elevada reatividade com a água e demais componentes do aglomerante. Isto a torna a principal responsável pela formação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), os quais conferem as características mecânicas iniciais (nas primeiras horas) do material endurecido. Além do C_3S , os aluminatos de cálcio (C_3A) exercem um papel importante, uma vez que a sua reação com água apresenta propriedade exotérmica. Estas características termodinâmicas do C_3A , impulsionaram a adição de gipsita ($CaSO_4$) em proporções de até 5% no cimento comercial, a qual tende a promover a formação de compostos sulfoaluminatos do tipo etringita primária ($3.CaO.Al_2O_3.3.CaSO_4.32.H_2O$) e monossulfato ($3.CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12.H_2O$), os quais deslocam o equilíbrio da reação, diminuindo a exotermia do processo (BULLARD, *et al.*, 2011).

2.1.2 Propriedades e Importância do Concreto Endurecido

O concreto é utilizado como material construtivo há vários séculos devido a uma série de propriedades e características, especialmente quando endurecido, dentre as quais: resistência à água, diferente do aço e da madeira, o que permite o uso na construção de barragens e aquedutos; facilidade de obtenção nas mais diversas formas, devido à plasticidade quando fresco; baixo custo e rápida disponibilidade para uma obra; condições ideais de manutenção, uma vez que não é corrosivo e ainda apresenta resistência mecânica crescente ao longo do tempo; baixa inflamabilidade, o que possibilita o uso na cobertura de armadura, cabos, entre outros, auxiliando até na proteção contra um aquecimento excessivo; e de resistência ao carregamento cíclico, em condições de tensão de até 50% da máxima suportada, sem que haja problemas em função da fadiga. As principais propriedades do CCV, considerando um consumo de cimento de 356 kg.m^{-3} e relação a/c de 0,5, estão apresentadas na TABELA 2.2 (AITCIN P. C., 2000).

TABELA 2.2. Principais Propriedades do Concreto Convencional
FONTE: (ASLANI & NEJADI, 2012; MEHTA & MONTEIRO, 2008)

Propriedade	Idade (cura úmida), dias			
	3	7	28	90
Resistência Mecânica à Compressão, MPa	18	30	42	43
Módulo de Elasticidade, GPa	24	31	37	37
Resistência Mecânica à Tensão Trativa, MPa	2	3	4	4
Coeficiente de Permeabilidade, cm.s^{-1}	--	--	$1. 10^{-10}$	--

Observação: valores arredondados pelo autor.

Dentre estas características para o uso pretendido, uma das mais importantes é a capacidade de suportar uma determinada carga ou força aplicada, sem que haja deformação significativa (que leve à fissuração ou ruptura). O concreto é considerado como um material de elevada resistência mecânica à compressão, quando dosado e curado em condições específicas. Apesar disso, trata-se de um material de baixa ductilidade, ou seja, no qual é verificada baixa deformação plástica antes da ruptura, que tradicionalmente é frágil. Na compressão, o módulo de elasticidade do CCV varia entre 14 e 40 GPa, com deformação na fratura da ordem de $2.000 \times 10^{-6} \text{ m}$ (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

Por outro lado, o concreto endurecido possui menor propriedade de suportar esforços de tração e flexão. Numericamente, a resistência mecânica a tais solicitações é, respectivamente, em torno de 10 e 15% da sua resistência à compressão axial. Assim, a utilização do concreto na grande maioria das estruturas é reforçada com barras de aço internas, estrategicamente posicionadas de modo a melhorar a característica de resistência aos carregamentos e às solicitações da estrutura.

2.1.3 Microestrutura do Concreto

O concreto apresenta alta complexidade e heterogeneidade microestrutural devido, entre outros fatores, a ser formado por componentes de diferentes granulometrias e composições químicas (MEHTA & MONTEIRO, 2008). Sua microestrutura compreende então os poros, vazios capilares e cristais presentes na pasta, nos agregados e na zona de transição da interface, conforme apresentado na FIGURA 2.1. Ainda, este material apresenta algumas características singulares, dentre as quais (DIAMOND, 2004):

- uma zona de transição da interface - camada fina de 10 a 50 μm , próxima ao agregado graúdo, que normalmente apresenta maior fragilidade do que as demais fases, provocando grande influência no comportamento mecânico da estrutura;
- um caráter multifásico de cada uma das três fases - pasta de cimento, agregado e a zona de transição apresentam complexidade, uma vez que são compostas por diversos vazios, substâncias (minerais), microfissuras, etc.;
- e, uma característica intrínseca do material (mistura de materiais) que deve ser levada em consideração frente às condições ambientais do meio, uma vez que os constituintes da microestrutura podem ser alterados devido à exposição.

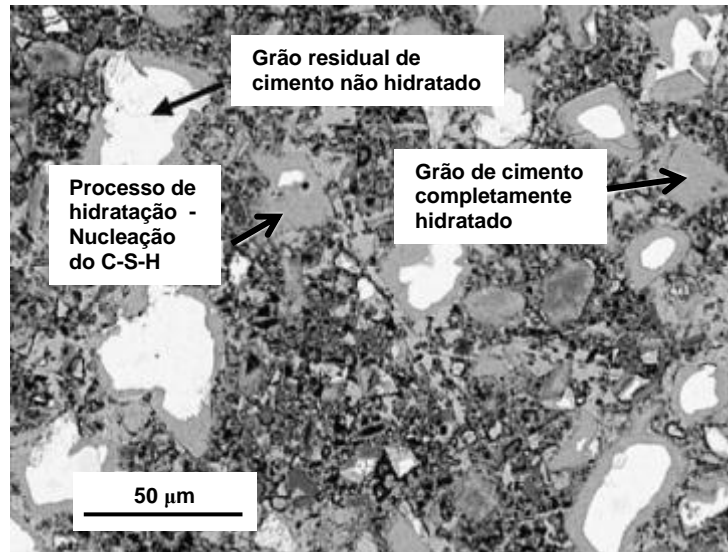


FIGURA 2.1. Microestrutura de concreto com a/c de 0,30, após 100 dias de cura úmida. Imagem obtida a partir de microscópio eletrônico de varredura (SEM), com ampliação de 500x. FONTE: (DIAMOND, 2004), alterado pelo autor.

De forma geral, pode-se dizer que a principal influência da microestrutura nas propriedades do concreto advém da porosidade da pasta de cimento, que pode acumular maior volume de água levando a condições de fissuração, como no caso da retração por secagem. Ainda, esta presença de poros e vazios na pasta influencia na durabilidade do material, uma vez que o torna relativamente permeável, possibilitando o transporte de agentes agressivos através de seus poros (MEHTA & MONTEIRO, 2008; DIAMOND, 2004; TAYLOR, 1990).

2.1.4 Durabilidade do Concreto

A durabilidade do concreto está diretamente relacionada com a vida útil da estrutura e com as suas condições ambientais de exposição. Estima-se que 40% do total de recursos da construção civil estão voltados para o reparo e sua manutenção estrutural. Além disso, há relação com a sustentabilidade, em função da conservação dos recursos naturais com o uso de materiais mais duradouros e devido aos altíssimos custos sociais e econômicos vinculados a falhas inesperadas (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

De acordo com a definição do “ACI Committee 201”, a durabilidade do concreto de cimento Portland pode ser definida como a capacidade de resistir à ação de intempéries, reação química com agentes agressivos, abrasão, ou qualquer outro tipo de deterioração, sem perder sua funcionalidade e formato originais. Desta

forma, considera-se o fim do tempo de vida útil de um determinado material quando sua utilização passa a ser insegura e antieconômica (ACI Committee 201, 2008).

Quando se trata da durabilidade de materiais porosos como o concreto, têm-se a água como o fator central para a grande maioria das deteriorações, uma vez que desencadeia diversos processos físicos nos poros e atua como veículo transportador de íons, proporcionando também a degradação química. Nestas condições, consideram-se como efeitos físicos aqueles que envolvem desgaste superficial, fissuração devido à cristalização de sais e exposição a temperaturas extremas. Como químicos, tem-se a dissolução da pasta por solução ácida, além das reações expansivas provocadas pela contaminação por íons cloreto e sulfato, reação álcali-agregado (RAA) e corrosão da armadura. De uma forma geral, considera-se que normalmente estes efeitos ocorrem de forma sobreposta (e não isoladamente), controlados pela permeabilidade do material e acelerados em função do tipo e da concentração de íons presentes ou, ainda, pela composição química do sólido (BASHEER, KROPP, & CLELAND, 2001).

2.1.4.1 Deterioração do Concreto por Efeitos Físicos

A diminuição da durabilidade de estruturas e artefatos de concreto por efeitos físicos normalmente está atrelada a dois principais efeitos: o desgaste superficial ou perda de massa do material e a sua fissuração pelas condições extremas de temperatura, umidade e de salinidade (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

O desgaste superficial do concreto e sua consequente perda de massa podem ser provocados por três efeitos físicos: abrasão, ocasionada por atrito seco; erosão, a partir do contato com fluidos contendo material particulado; e a cavitação, causada pela implosão de pequenas bolhas devido a fluxos não lineares de água (GORETTA, BURDT et al., 1999). A cristalização de sais nos poros do concreto ocorre quando uma das superfícies da estrutura permeável está em contato direto com uma solução salina e o outro lado está livre para evaporação, o que tende a promover a descamação da pasta de cimento (VALENZA & SCHERER, 2007). Ainda, a exposição do material a condições de temperaturas intensas, frequentes em regiões de climas muito frios, promove a dilatação da pasta devido ao congelamento da água presente, levando à fissuração tanto da matriz (mais comum) quanto dos

agregados graúdos, de forma paralela às junções e às extremidades (GOKCE, NAGATAKI, SAEKI, & HISADA, 2004).

2.1.4.2 Deterioração do Concreto por Reações Químicas

A pasta de cimento Portland, quando endurecida, é composta pelos diversos hidratos de cálcio insolúveis, que se encontram em equilíbrio estável com a solução contida nos poros, de pH entre 12,5 e 13,5. Assim, ambientes com pH inferiores a estes podem ser considerados agressivos às estruturas de concreto, especialmente quando o material apresenta porosidades ou o pH do agente é inferior a 6 (por exemplo, águas com dióxido de carbono livre, íons sulfato e cloreto). Neste sentido, de forma geral, os processos de deterioração do concreto que envolvem reações químicas estão normalmente associados às interações entre os agentes ambientais agressivos e os constituintes da pasta de cimento (principalmente com o Ca(OH)_2 ou portlandita), com exceção às reações álcali-agregado, a formação de etringita tardia e a hidratação posterior dos óxidos de cálcio e magnésio. Na TABELA 2.3, estão apresentadas as diversas causas de deterioração do concreto, correlacionadas ao efeito provocado no material (SCRIVENER & YOUNG, 1995; MEHTA & MONTEIRO, 2008).

O controle e a diminuição dos efeitos químicos prejudiciais ao concreto estão relacionados com a preparação de um material a partir de componentes selecionados especificamente para a região e o uso pretendido. As tecnologias atualmente aplicadas na remediação destas reações representam um desafio em função da sua complexidade e nem sempre são eficientes, levando à condenação de estruturas afetadas, mesmo diante de pouco tempo de serviço (MONTEIRO & KURTIS, 2002; AITCIN P. C., 2000)

TABELA 2.3. Principais manifestações patológicas em concreto: causa e efeito.
 FONTE: (GLASSER, MARCHAND, & SAMSOM, 2007), modificada pelo autor.

Agente Agressivo	Fonte	Mecanismo de Deterioração	Consequência
Água; Percolação	Externa; contato com a água	Lixiviação: Hidrólise dos íons cálcio presentes no cimento e seu transporte para a superfície do concreto.	Diminuição da resistência mecânica e aumento da porosidade; corrosão da armadura.
Dióxido de Carbono, CO₂	Externa; contato com o dióxido de carbono	Carbonatação: Reação dos produtos de hidratação do cimento com o CO ₂ , formando frentes uniformes de carbonato de cálcio	Diminuição da resistência mecânica e fissuração; corrosão da armadura.
Íons Sulfato, SO₄²⁻	Externa; contato com compostos de enxofre presentes no ar, água ou solo. Interna; agregados sulfetados.	“Ataque” por Sulfato: Reação dos produtos de hidratação do cimento com íons sulfato, com formação de cristais expansivos de etringita e taumasita	Fissuração e ruptura; Corrosão da armadura.
Íons Cloreto, Cl⁻	Externa; aerossóis presentes em atmosfera litorânea.	Corrosão da armadura devido à despassivação por íons cloreto;	Fissuração e ruptura; Corrosão da armadura.
Agregados Silicosos Reativos	Interna; agregados de concreto ricos em minerais silicosos reativos	Reação álcali agregados: Reação dos produtos de hidratação do cimento com os minerais silicosos reativos presentes nos agregados, com formação de cristais expansivos	Fissuração e ruptura; Corrosão da armadura.

a) Mecanismos de reação do concreto com os íons cloreto

A penetração de íons cloreto através dos poros de concreto representa um dos mecanismos de degradação mais preocupantes no setor da construção civil, uma vez que além da deterioração do próprio material, tende a promover a corrosão da armadura, normalmente de aço carbono (CA 50 ou CA 60), reduzindo o tempo de

vida útil da estrutura como um todo (SHI, XIE, FORTUNE, & GONG, 2012). Este contaminante está presente nos mais diversos meios (solo, água e ar), mas, a sua interação com o concreto armado é especialmente estudado em regiões litorâneas, nas quais a proximidade do mar promove a formação de aerossóis e a deposição de gotículas sobre as estruturas (CERQUEIRA, *et al.*, 2012).

De forma geral, o ingresso de íons cloreto através do concreto ocorre de três formas distintas: íons livres, os quais possuem maior mobilidade iônica e tendem a atingir a armadura, iniciando o processo corrosivo; íons adsorvidos nas partículas de cimento e agregado, os quais, em ciclos de molhagem e secagem podem ser liberados e convertidos na primeira forma citada; e os íons quimicamente combinados aos hidratos de cimento, na forma de sais de Friedel ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ou $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) (MERCADO, LORENTE, & BOURBON, 2012), os quais são formados pelos mecanismos detalhados nas EQUAÇÕES (1) e (2) (LANNEGRAN, RAMOS, & TALERO, 2001).



A corrosão do concreto armado exposto aos íons cloreto é propiciada, então, pela presença e difusão de íons Cl^- livres, os quais se deslocam através dos espaços vazios e caminhos condutores da matriz cimentícia até atingir a barra de aço. Uma vez próximos da armadura, o processo eletroquímico de deterioração do metal que se desenvolve é semelhante ao estabelecido em pilhas e baterias: a superfície da armadura funciona como um eletrodo misto, composto por ânodo e cátodo eletricamente conectados pelo próprio metal, sobre o qual as reações anódicas e catódicas ocorrem. A solução aquosa presente nos poros de concreto age como um eletrólito, cujas propriedades (pH e presença de contaminantes iônicos) controlam a ocorrência da reação anódica. De forma análoga, a reação catódica é limitada pelo pH da solução de poros, bem como pela disponibilidade de oxigênio junto a barra. Havendo as condições propícias para a ocorrência de ambas as reações de meia-célula, a corrosão do aço é estabelecida, conforme detalhado nas EQUAÇÕES (3) a (8) (AHMAD, 2003; QIAO & OU, 2007).





Estabelecido o processo corrosivo na barra de aço, há então a remoção dos íons ferro presentes no metal e a combinação destes com as moléculas de água da solução de poros, em presença de oxigênio, com a formação de subprodutos óxidos que tendem a acumular-se na superfície do metal e nos poros e vazios da interface concreto/barra. O tipo mais comum de corrosão de concreto armado exposto aos íons cloreto é a corrosão por pites. Koleva *et al.* (2008) estudaram a formação de produtos de corrosão na superfície de barras de aço carbono internas a CP's de argamassa mantidos em dessecador, comparativamente aos expostos em meio aquoso contendo 7% (%massa NaCl/volume aquoso) NaCl. A análise química por difratometria de raios X (XRD) desenvolvida sobre o material formado (coletado com o rompimento dos CP's) após 120 dias de envelhecimento evidenciou a formação predominante de hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) para as amostras de referência. De acordo com os autores, ambos os óxidos formados apresentaram características de alta valência, a qual tendeu a contribuir para a formação de uma camada aderente na superfície do metal, promovendo a proteção contra a corrosão. Já, para as amostras expostas aos íons cloreto, foi verificado o crescimento predominante de goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), óxidos cristalinos que tenderam a formar camadas densas e espessas, além de menores contribuições de akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), a qual foi a principal responsável pela microfissuração de concreto submetido ao processo corrosivo, uma vez que apresentou menor aderência e não tendeu a formar camadas, o que impediu a formação de um filme protetor sobre o metal. As amostras foram ainda analisadas do ponto de vista morfológico, sendo realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura, com microsonda para análise elementar SEM/EDS na interface argamassa/armadura. Foi verificado que, para a argamassa submetida a 7% (%massa NaCl/volume aquoso) NaCl, os produtos de corrosão tenderam a formar-se na superfície da barra de aço e a acumular-se, expansivamente, nos poros e vazios da pasta de cimento,

levando à fissuração da matriz devido ao desenvolvimento de pressões internas, inerentes ao crescimento destes óxidos.

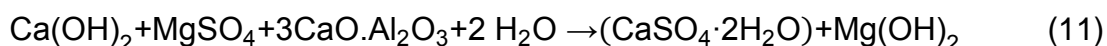
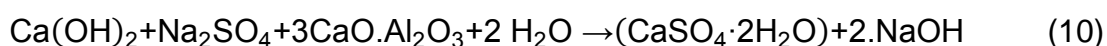
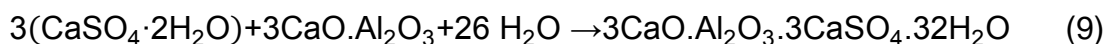
Atualmente, o desenvolvimento de concretos com adições de materiais alternativos para a melhora das propriedades de durabilidade à exposição a meios contendo íons cloreto tem buscado a disponibilização de espécies quimicamente ativas no material endurecido. Assim, a entrada de contaminantes tende a envolver, prioritariamente, a formação de cloreto combinado, evitando a corrosão da armadura. Além disso, os sais complexos formados tendem a depositar-se no interior dos poros, promovendo o preenchimento ou efeito “filler” na estrutura. Este, por sua vez, atua como uma nova barreira física contra o acesso de novos contaminantes, blindando a armadura e evitando a deterioração da mesma (BULLARD, *et al.*, 2011; ANGST, ELSENER, LARSEN, & VENNESLAND, 2011).

b) Mecanismos de Reação do Concreto com Íons Sulfato

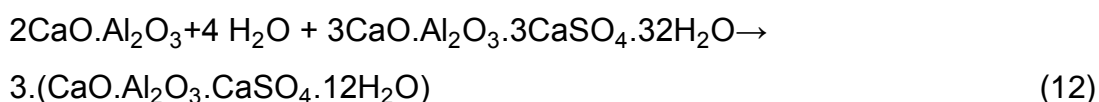
Os mecanismos de deterioração desenvolvidos em estruturas de concreto em função das reações do material com íons sulfato vêm sendo estudados desde a década de 90 e permanecem, até os dias de hoje, inconclusivos devido à sua complexidade química. De uma forma geral, a deterioração ocorre em função da reação dos produtos de hidratação do cimento com íons sulfato presentes no meio (contaminação externa - ESA) ou excessivamente em componentes do próprio concreto ou argamassa (contaminação interna - ISA). Estas reações, quando em presença de umidade, promovem a formação e o crescimento de compostos cristalinos no interior dos poros do material, culminando com o aparecimento de fissuras no concreto (COLLEPARDI, 2003; ZHANG, CHEN, LV, WANG, & YE, 2013; OLIVEIRA, CAVALARO, & AGUADO, 2013; HIME & MATHER, 1999; FAMY & TAYLOR, 2001).

Dentre os compostos possíveis de serem formados em presença de íons sulfato e umidade estão a gipsita (CaSO_4) e a etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). O primeiro, normalmente já adicionado ao cimento industrial na forma de gesso, em proporções, em massa, não superiores a 3%, é responsável pela manutenção das temperaturas e o retardamento das reações de hidratação. Este reage com os aluminatos de cálcio e a água, logo nas primeiras idades do material de acordo com a EQUAÇÃO (9), em reação menos exotérmica do

que a hidratação do composto em si, reduzindo os efeitos decorrentes da retração térmica do concreto. Porém, adições excessivas de gesso ao cimento ou ainda a presença de íons sulfato no ambiente de exposição tendem a favorecer a uma nova formação de cristais de gipsita em concreto já endurecido, conforme EQUAÇÕES (10) e (11), propiciando a sua deterioração e a consequente diminuição da vida útil de estruturas (HIME & MATHER, 1999).



A etringita é um composto normalmente formado com a hidratação dos cimentos comerciais, devido à reação da gipsita com os aluminatos de cálcio, conforme EQUAÇÃO (9). Trata-se de um produto instável, cuja formação máxima ocorre após 24 h da hidratação (etringita primária), e que tende a decompor-se em monossulfato ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e água durante a cura do concreto, em acordo com a EQUAÇÃO (12). Ambos os compostos apresentam estrutura predominantemente cristalina, com formato de agulhas aciculares (etringita) e placas hexagonais sobrepostas (monossulfato) (FIGURA 2.2) e acumulam-se nos poros e cavidades do concreto, devido tanto ao espaço disponível quanto à maior disponibilidade de água e íons para a reação (FAMY & TAYLOR, 2001; ATAHAN & DIKME, 2011).



Em concreto endurecido, na presença de umidade e sulfato remanescente (do meio ou de contaminação interna), pode ainda ocorrer a recristalização da etringita, agora intitulada secundária. Devido à ocorrência principal destes cristais em espaços vazios ou de menor coesão, como as fissuras e a zona de transição da interface (pasta de cimento e agregado), estas reações têm sido relacionadas à deterioração de estruturas de concreto em função da expansão do material (COLLEPARDI, 2003; OLIVEIRA, CAVALARO, & AGUADO, 2013). Nas pesquisas descritas na literatura é atribuído às manifestações patológicas o crescimento de cristais de etringita. Porém, de acordo com HIME & MATHER (1999), a análise estequiométrica da EQUAÇÃO (9) pode indicar, inclusive, que há uma contração inicial, da ordem de 7%, para a formação do composto. Esta questão é contraposta

na literatura, em especial por OLIVEIRA *et al.* (2012), que analisaram que a produção de apenas 1 mol de etringita pelo mesmo mecanismo é responsável por um aumento volumétrico de $3,94 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, enquanto à recristalização a partir do monossulfato pode contribuir com uma expansão de $2,48 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

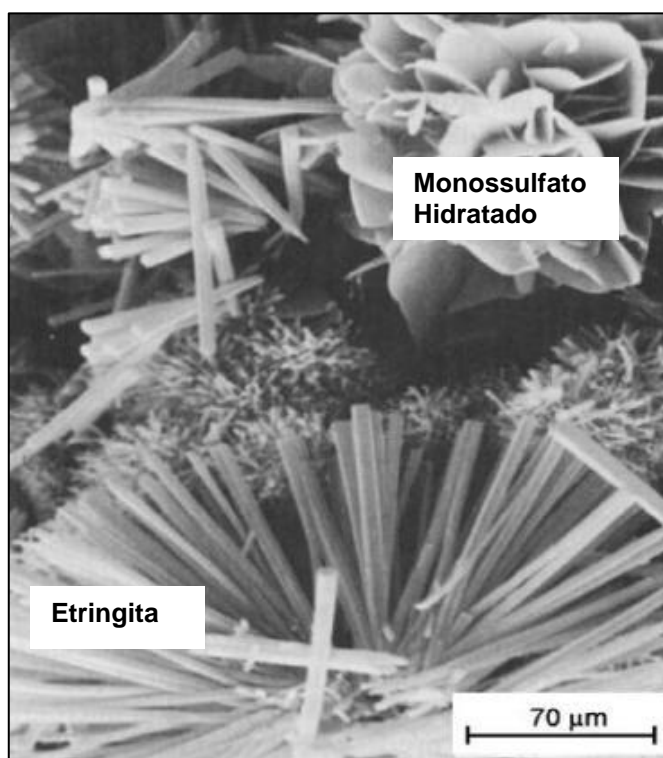


FIGURA 2.2. Microscopia ilustrativa de cristais de etringita e monossulfato hidratado em concreto.

FONTE: (MEHTA & MONTEIRO, 2008), modificada pelo autor.

Do ponto de vista de FAMY & TAYLOR (2001), a ocorrência de etringita em concretos com danos pode não ser a causa da manifestação patológica, mas sim a consequência. Uma vez que a presença de fissuras propicia a interação da pasta com o meio (rico em umidade e íons sulfato), ocorre a formação dos cristais nestes espaços vazios, levando a um diagnóstico falso-positivo do dano. De acordo com os autores, o processo de recristalização só está associado à deterioração da estrutura de concreto em presença de eventos térmicos (temperaturas da ordem de 70°C), com a formação da etringita tardia. Nestes casos, os cristais são formados em grandes concentrações, em consequência da sua interação com os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e a portlandita da pasta de cimento, na zona de transição da interface, e podem expandir até 2,5 vezes o seu tamanho original, promovendo a expansão e a fissuração da estrutura. Estes eventos térmicos, normalmente não detectáveis em laboratório, são comuns em obras de engenharia de grande porte,

tanto pela exotermia da reação de hidratação do cimento quanto pelos volumes de materiais envolvidos (os quais dificultam a perda de calor para o ambiente) (MEHTA & MONTEIRO, 2008). Estes mecanismos de formação de etringita tardia foram ainda estudados em laboratório por ZHANG *et al.* (2013), com o desenvolvimento de testes de envelhecimento acelerado em solução de sulfato (de 0 a 5%) e secagem em forno a 50 °C e evidenciaram esta questão, com a deterioração das barras de argamassa já após 15 dias de degradação.

Pelo ponto de vista da corrosão, a exposição de concretos a meios agressivos contendo íons sulfato, devido à formação dos citados subprodutos etringita, gipsita e monossulfato, tende a promover a diminuição do pH da solução de poros do material para valores próximos da neutralidade (pH 7). Nestas condições, a armadura de aço tende a despassivação, com a dissolução dos óxidos de magnetita e hematita formados, o que leva ao aumento da susceptibilidade do concreto armado aos processos corrosivos. Além disso, o mecanismo de deterioração do concreto por reação com íons sulfato leva ao aparecimento de fissuras no material, as quais possibilitam maior interação da armadura de aço carbono com os agentes agressivos, promovendo a aceleração do processo corrosivo (RIBEIRO, *et al.*, 2014).

2.2 UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOMÉTRICOS EM CONCRETO

O desenvolvimento de nanomodificações baseadas na aplicação de óxidos cerâmicos nanométricos em concreto e materiais cimentícios tem sido alvo das mais recentes pesquisas. Zhu e colaboradores (2004), assim como Sanchez & Sobolev (2010) desenvolveram trabalhos de revisão a respeito do tema e verificaram a presença de estudos nas mais diversas áreas relacionadas à nanotecnologia para aplicação em materiais da construção civil, dentre os quais a grande maioria está voltada para a compreensão dos mecanismos de cura e de deterioração do concreto tradicional em nanoescala, seguido da adição de nanomateriais para a melhora das propriedades físico-químicas.

Dentre os materiais mais estudados pelo ponto de vista de adições em nanoescala está a nano-sílica, devido às suas propriedades pozolânicas (mesmo em escala tradicional). Ji (2005), desenvolveu um estudo preliminar a respeito da

permeabilidade à água e à microestrutura do concreto com partículas de nano-SiO₂ incorporadas, sendo o material adicionado em substituição ao cimento em uma proporção de massa de, aproximadamente, 4%. Os resultados obtidos evidenciaram o desenvolvimento de um concreto mais denso em consequência ao aumento da área superficial promovido pela adição. Além disso, foi verificada uma diminuição da permeabilidade à água para o material com nano-SiO₂, o qual não evidenciou a penetração do fluido mesmo para a aplicação deste em pressões até 6 vezes mais elevadas do que para o padrão de referência (no qual foi constatada a penetração de água de 14,6 cm). Isso foi justificado pela análise química e morfológica dos materiais, realizada por SEM/EDS, pela qual se constatou a obtenção de um concreto mais uniforme e compacto quando da adição nanométrica. Pela análise físico-química, o autor verificou que a nano-sílica tendeu à adsorção aos cristais de Ca(OH)₂, levando ao controle do tamanho destes. Ainda, promoveu o preenchimento dos vazios estruturais dos hidratos de cimento, o que levou à obtenção de matriz e zona de transição da interface mais densas, melhorando as propriedades mecânicas e de durabilidade do material em longo prazo. Neste estudo, foi necessária a utilização de aditivo superplastificante para melhorar a dispersão das partículas nanométricas adicionadas.

Jo *et al.* (2007), desenvolveram estudos comparativos das características de argamassas com adições de sílica ativa (substituição em massa do cimento em proporções de 5, 10 e 15%) e nano-SiO₂ (3, 6, 10 e 12%), a partir da análise do processo de hidratação dos materiais, correlacionada às propriedades mecânicas de resistência à compressão. Foi verificado que o material adicionado em nanoescala proporcionou uma melhora na microestrutura da pasta de cimento, devido tanto à promoção do efeito “filler”, quanto à ocorrência de reações pozolânicas em maior escala. Isso ocasionou um aumento da sua resistência à compressão em até 63%, quando comparado à argamassa de referência, e de 45%, em relação à adição de 15% de sílica ativa (ambos para a adição de 12% de nano-SiO₂). Novamente, neste estudo foi verificada a necessidade de utilização de aditivos superplastificantes. Trabalhos mais recentes indicaram ainda uma tendência à melhora da resistência à reação com sulfato para adições da ordem de 2 a 6%, devido à promoção de reações pozolânicas, que possibilitaram a obtenção de concretos com microestrutura mais uniforme (com diminuição da porosidade). Estes materiais, conseqüentemente menos permeáveis, tenderam a impedir a entrada de íons agressivos, levando à

menor susceptibilidade à expansão devido à menor formação de compostos agressivos cristalinos internos, do tipo etringita e de monossulfato (ATAHAN & DIKME, 2011).

Pesquisas a respeito das propriedades de concreto com incorporação de cinza volante (30% em substituição ao cimento) e nano-sílica em suspensão coloidal (adições de 3 e 6% em substituição ao cimento) foram desenvolvidas, sendo verificadas melhoras do material em termos de reatividade, resistência mecânica, refinamento de poro e aumento da densidade da ITZ (zona de transição da interface entre o agregado e a pasta de cimento). Novamente, a melhora das propriedades foi atribuída às reações pozolânicas promovidas em maior eficiência em função da maior área superficial das partículas de adição nanométrica, além do efeito “filler”. Diferente dos demais, este trabalho optou pela utilização de nanossílica em suspensão coloidal para evitar a etapa de preparação prévia ou a necessidade de inclusão de aditivos químicos para a melhora da dispersão do material na matriz de cimento (SAID, ZEIDAN, BASSOUNI, & TIAN, 2012).

O dióxido de titânio nanométrico tem sido adicionado em materiais cimentícios principalmente pelo ponto de vista das modificações superficiais, com objetivo de desenvolver estruturas autolimpantes ou capazes de fotocatalisar gases poluentes presentes na atmosfera, como os NO_x e SO_2 , a partir da modificação superficial de artefatos como postes e pavers (MELO & TRICHÊS, 2012; BAO, TIAN, & GONG, 2010; BONATO, *et al.*, 2014). Além destas características, as adições de nano- TiO_2 ao concreto (substituição de 1, 3 e 5%) foram estudadas do ponto das aplicações em pavimentação de vias, em comparação ao material tradicional (concreto com adição de fibras de polipropileno, PP) e em relação a outro composto em nanoescala (nano-sílica, substituição de 1 a 3%).

Os resultados obtidos evidenciaram a melhora das propriedades de resistência à abrasão e à compressão com a adição de materiais em nanoescala, apresentando a mistura de 1% nano- TiO_2 o melhor desempenho. Isso foi justificado pelo controle do crescimento dos cristais de Ca(OH)_2 , estabelecido pelo nanomaterial. Este mecanismo proporcionou a obtenção de um concreto homogêneo, compacto e com melhores propriedades mecânicas (LI, ZHANG, & OU, 2006).

Em outro trabalho dos mesmos autores, também quanto à utilização de concreto com adição de nanopartículas de dióxido de titânio para pavimentação de

vias em comparação à mistura com fibras de PP e nano-sílica foi realizada a análise de resistência mecânica à flexão sob fadiga. Para tal, os testes mecânicos foram conduzidos em CP's previamente submetidos a ciclos senoidais de frequência de 10 Hz para a aplicação de cargas de 100 kN. Novamente, a adição de melhor desempenho foi 1% nano-TiO₂, justificada pela promoção de reações de hidratação com o devido crescimento dos cristais de Ca(OH)₂ e o efeito "filler" do gel de C-S-H, o que proporcionou a obtenção de um concreto mais homogêneo e de menor porosidade, o qual tendeu a responder melhor aos ciclos de carga, sendo mais específico para a aplicação desejada (LI, ZHANG, & OU, 2007).

Em pesquisa mais recente, concretos com a mesma substituição de 1% nano-TiO₂ (em relação à massa de cimento) foram estudados quanto à difusão de cloretos em estruturas susceptíveis à erosão, em comparação ao material sem adições. Os testes foram desenvolvidos em laboratório, a partir de um equipamento capaz de promover simultaneamente a erosão superficial e a contaminação por íons cloreto. Os resultados evidenciaram tanto a maior resistência à erosão do material com adição de nano-titânio, 36% superior em relação ao concreto de referência, quanto à menor vulnerabilidade à penetração de íons cloreto, verificada pela medição colorimétrica (com nitrato de prata) da área afetada (até 0,135 mm inferior). Ambas as características foram relacionadas à melhora das propriedades microestruturais do material com adição nanométrica, de forma similar ao discutido em demais trabalhos da literatura (LI, XIAO, GUAN, WANG, & YU, 2014).

As adições de partículas nanométricas de óxidos de alumínio em argamassa foram testadas por Li *et al.* (2006), objetivando o aumento da resistência à compressão e do módulo de elasticidade dos concretos desenvolvidos, sendo ainda realizada a investigação morfológica da microestrutura por SEM/EDS. Para tal, nano-alumina comercial foi adicionada à mistura em substituição ao cimento nas proporções de massa de 3, 5 e 7%, sendo esta previamente à dosagem homogeneizada com a areia em misturador mecânico. Os resultados obtidos indicaram a alteração do material presente na ITZ, ocorrida devido às partículas da nano-Al₂O₃ adicionadas apresentarem elevada energia superficial, quando comparado à argamassa tradicional. Esta propriedade permitiu a adsorção das partículas de nano-Al₂O₃ à areia pelo estabelecimento de ligações de Van der Waals, as quais possibilitaram maior interação com a pasta de cimento durante a formação dos hidratos (em especial o C-S-H), diminuindo a porosidade e aumentando a

densidade do material cimentício junto à ITZ. Este aumento de densidade da ITZ afetou, diretamente, a propriedade de elasticidade do material, levando a um aumento do módulo elástico da argamassa em até 143% para a adição de 5%, analisado aos 28 dias. Já, para a resistência à compressão, não foram verificadas alterações significativas pela adição, o que foi justificado pelos autores como função da manutenção da porosidade da pasta, apesar da alteração da ITZ (LI, WANG, HE, LU, & WANG, 2006).

Behfarnia & Salemi (2013) desenvolveram uma pesquisa a respeito das características de resistência ao congelamento do concreto tradicional com adição de nano- Al_2O_3 (substituição de cimento nas proporções de 1 a 3%), comparativamente ao nano- SiO_2 (3 a 7%). Em todas as misturas foi necessária a utilização de aditivo superplastificante para melhorar a dispersão das partículas na mistura e da fluidez do concreto.

Os resultados obtidos indicaram o aumento das propriedades mecânicas e de resistência ao congelamento para todas as misturas com adição de materiais em nanoescala, promovidas pela obtenção de concretos de matriz mais homogênea e compacta. Especificamente para a resistência ao congelamento, a adição de nano- Al_2O_3 apresentou melhor desempenho, em decorrência da adsorção de água até 54% menor em relação ao concreto de referência, mesmo após o desenvolvimento de 300 ciclos de congelamento/descongelamento. De acordo com os autores, estes resultados foram possíveis também por causa das características de pozolanicidade conferidas ao material pela alumina, as quais levaram ao aumento da densidade da matriz e diminuição da presença de poros e vazios na microestrutura (BEHFARNIA & SALEMI, 2013).

O desenvolvimento de materiais inteligentes para a aplicação na construção civil foi o foco da pesquisa efetuada por Li e colaboradores (2004), na qual adições de 3, 5 e 10% de nano- Fe_2O_3 foram realizadas em argamassa para estudo das propriedades mecânicas e da capacidade de “auto-monitoramento” de tensão e dano.

Nos resultados obtidos verificou-se o aumento tanto da resistência à compressão quanto à flexão em, aproximadamente, 20% em relação à argamassa tradicional, justificados pela atuação das nanopartículas como um núcleo de vinculação dos hidratos de cimento, o que pode ser favorável para as propriedades mecânicas da argamassa (além de novamente atuarem na limitação do crescimento

de cristais e promovendo o efeito “filler” na matriz). Do ponto de vista do “auto-monitoramento”, os autores desenvolveram modelos matemáticos que correlacionaram com as propriedades mecânicas do material com a resistência elétrica, permitindo a utilização inicial do mesmo como sensores para previsão de tensão e dano (LI, XIAO, & OU, 2004).

Adições de nano- Fe_3O_4 foram estudadas, de forma preliminar, quanto às características de hidratação em pastas de cimento endurecidas (com adições de 0,05, 0,1 e 0,3% em substituição parcial ao ligante, misturadas na forma de fluido magnético aquoso) e em relação à resistência à compressão axial, à tração por compressão diametral e à penetração de íons cloreto em concretos de alto desempenho (com 0 e 1.5%) (AMIN, EL-GAMAL, & HASHEM, 2013; SHEKARI & RAZZAGHI, 2011; RASHAD, 2013).

De forma similar às demais nanoadições, a utilização da nano-magnetita proporcionou a melhora das propriedades mecânicas com o tempo de hidratação e a redução da penetração de íons cloreto, quando em comparação aos materiais de referência. Essa alteração das propriedades foi discutida no trabalho de Amin *et al.* (2013) e justificada pela formação do composto ilavita (verificado pela caracterização da pasta por XRD), um produto resultante da reação entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o Fe_3O_4 que apresenta propriedades de preenchimento de vazios similares à etringita, propiciando a obtenção de uma matriz cimentícia de microestrutura mais densa e homogênea. Apesar das características promissoras da pasta de cimento e do concreto de alto desempenho com adição de nano- Fe_3O_4 verificadas nos trabalhos de Amin *et al.* (2013) e de Shekari e Razzaghi (2011), os estudos destes materiais ainda apresentaram resultados iniciais, baseados apenas na análise dos mesmos após hidratação.

2.3 ANÁLISE DA DETERIORAÇÃO DE CONCRETO ARMADO POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

De modo a promover a sustentabilidade, grande parte dos países industrializados tem, atualmente, preterido soluções baseadas no reparo e na manutenção de estruturas antigas às novas construções. Em detrimento disso, o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de metodologias que permitam o diagnóstico

não destrutivo dos componentes da edificação torna-se fundamental, de modo a avaliar a viabilidade de tal restauração. Especificamente para o concreto, a utilização de tais métodos não destrutivos para a verificação das propriedades não é trivial, novamente devido à heterogeneidade e complexidade microestrutural do material. De qualquer forma, diversas metodologias já estão consolidadas e são largamente utilizadas, dentre as quais: medida de dureza superficial, resistência à penetração e arrancamento, permeabilidade e absorção, técnicas de propagação de onda, tomografia, dentre outros. Para o concreto armado, as técnicas mais adotadas estão voltadas para o estudo da durabilidade do material, sendo principalmente baseada em métodos eletroquímicos de diagnóstico, como o potencial de corrosão (E_{CORR}) e a resistência de polarização (RPL). Adicionalmente, há alguns estudos envolvendo técnicas mais complexas, como a voltametria cíclica (CV) e a espectroscopia de impedância (EIS), para as quais as metodologias de análise ainda encontram-se em desenvolvimento (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

2.3.1 Aspectos sobre a Eletroquímica do Concreto Armado

Apesar de o concreto endurecido apresentar-se fisicamente em fase sólida, a existência de solução entre os seus poros possibilita com que estruturas armadas sejam analisadas eletroquimicamente. Este sistema é similar a uma célula com um metal inserido em um meio aquoso, onde surge uma diferença de potencial através da interface armadura/eletrólito, cuja magnitude influencia o desenvolvimento de reações ou a transferência de cargas (AHMAD, 2003).

O monitoramento da corrosão da armadura de estruturas de concreto vem então sendo largamente desenvolvido, sendo aplicadas diversas técnicas de diagnóstico para o estudo de causa e efeito com o objetivo de predição do tempo de vida útil remanescente para uma determinada edificação. De forma geral, necessita-se de metodologias não destrutivas (de modo a possibilitar análise de manutenção, em campo) para aproximação do parâmetro principal, intitulado corrente de corrosão, a partir do qual pode ser calculada a taxa da reação. Neste sentido, dentre as técnicas mais promissoras estão as eletroquímicas, em especial o potencial de corrosão, a resistência de polarização e a espectroscopia de impedância eletroquímica. Estas técnicas vêm sendo constantemente modificadas, para obterem-se resultados focados no estudo de durabilidade das armaduras,

especialmente em campo (AHMAD, 2003; POURSAEE, 2010; FELIU, GONZÁLEZ, MIRANDA, & FELIU, 2005).

Poursaee (2010) ressaltou a possibilidade de modificação da técnica por resistência de polarização para o acompanhamento da corrosão das barras internas do concreto armado, a partir da adoção de análise em regime transiente. Para os valores fixos da constante de Stern e Geary (B) foi verificada uma discrepância menor dos valores de perda de massa, comparando ambas as formas de análise (em regime linear e transiente) com a técnica gravimétrica. Ainda, o autor sugeriu a adoção de dois valores alternativos para a constante B (barras passivadas, 75 mV; corrosão, 15 mV), cujos resultados apresentaram-se mais condizentes com a realidade de campo. Já, Mercado, Lorente & Bourbon (2012) desenvolveram trabalhos visando a aplicação da técnica de análise de concreto por EIS para o estudo da migração de íons cloreto, em comparação às técnicas eletrocinéticas atualmente aplicadas, uma vez que a primeira possibilita uma maior aproximação à realidade de campo pois utiliza espécies apenas parcialmente saturadas (frente às demais, saturadas). Como resultado, foi verificada a grande potencialidade da metodologia, que apresentou desvios (em relação às demais técnicas) não superiores a 17%, além da possibilidade de utilização para detalhamento de parte da microestrutura do material.

2.3.2 Potencial de Corrosão (OCP/ E_{CORR})

Uma das técnicas eletroquímicas mais simples é a medição do potencial de corrosão das barras de aço do concreto armado, em relação a um eletrodo de referência em contato com a superfície do concreto. Trata-se de um ensaio padronizado pela norma internacional ASTM C 876 (ASTM, 2009), cujas análises podem ser realizadas utilizando-se apenas um voltímetro de alta impedância conectado ao aço (terminal positivo) e a um eletrodo padrão cobre-sulfato de cobre. Os critérios normatizados para corrosão estão apresentados na TABELA 2.4.

Conforme apresentado na TABELA 2.4, o método de ensaio pode ser utilizado para a verificação qualitativa da probabilidade de corrosão de uma dada estrutura, sendo usual o registro de diversas medidas para o desenvolvimento de mapas de potencial de corrosão em uma edificação. Apesar da fácil aplicação e do baixo custo, a metodologia pode apresentar limitações em função do grau de

umidade do concreto, do teor de oxigênio próximo à interface e da presença de microfissuras ou correntes parasitas, não sendo indicada para elementos muito secos, com barras revestidas, concretos carbonatados ou com cobertura superficial diferenciada (ASTM, 2009; GONZÁLEZ, MIRANDA, & FELIU, 2004).

TABELA 2.4. Critérios da ASTM para Corrosão do Aço no Concreto

FONTE: (ASTM, 2009)

Potencial Medido (mV x CSE)	Probabilidade de Corrosão
> - 200	Pequena; menos de 10% de probabilidade de corrosão.
- 200 ~ -350	Incerta
< - 350	Alta; mais de 90% de probabilidade de corrosão.

2.3.3 Resistência de Polarização (R_{PL})

De acordo com a teoria desenvolvida por Stern e Geary, é possível determinar a taxa de corrosão (i_{CORR}) de um metal a partir de sua resistência de polarização, com a aplicação de um potencial em corrente contínua (DC) da ordem de ± 20 mV ao material (para garantir um sistema linear) e medição do fluxo de corrente resposta gerado (método potenciostático), ou vice-versa (técnica galvanostática). Assim, a R_{PL} , que representa então a resistência do espécime em oxidação pode ser calculada conforme a EQUAÇÃO (13) (POURSAEE, 2010).

$$R_{PL} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (13)$$

TABELA 2.5. Resistência de polarização típica do aço no concreto.

FONTE: (MEHTA & MONTEIRO, 2008)

Taxa de Corrosão	Resistência de Polarização R_{PL} (k Ω .cm ²)	Penetração da Corrosão p (μ m.ano ⁻¹)
Muito Alta	$0,25 < R_{PL} < 2,5$	$100 < p < 1000$
Alta	$2,5 < R_{PL} < 25$	$10 < p < 100$
Baixa / Moderada	$25 < R_{PL} < 250$	$1 < p < 10$
Passiva	$250 < R_{PL}$	$p < 1$

Na EQUAÇÃO (13), o parâmetro B é a constante de Stern e Geary, que para o concreto varia entre 26 e 52 mV, sendo o primeiro valor normalmente utilizado para condições de corrosão da armadura e, o segundo, para a passivação do aço. A partir destes, valores característicos para a resistência de polarização da armadura

de concreto podem ser estimados e relacionados à taxa de penetração da corrosão, conforme apresentado na TABELA 2.5 (POURSAEE, 2010).

Dentre as vantagens na aplicação deste método, estão: i) a importância na determinação quantitativa da corrosão; ii) a possibilidade de utilização de equipamentos comerciais; iii) o menor número de análises necessárias, sendo a possível e vantajosa a complementação da técnica com as demais metodologias destrutivas aplicáveis (como a gravimétrica); iv) e a possibilidade de sua reutilização, pelo fato de que a perturbação causada durante a medida não afeta os processos eletroquímicos presentes em função da pequena magnitude. Porém, são verificadas limitações em função da não uniformidade da corrosão nas barras de aço de concreto armado; à alta resistividade do concreto, que dificulta a circulação de corrente pelo material, especialmente quando pouco úmido; e da taxa de varredura representar um papel importante nas medições devido à capacitância elétrica da interface aço/concreto, sendo a sua determinação correta fundamental para a obtenção de medidas precisas (MEHTA & MONTEIRO, 2008; SCRIVENER & YOUNG, 1995; GONZÁLEZ, MIRANDA, & FELIU, 2004). Estudos baseados na aplicação da teoria de Stern e Geary em regime transiente (não linear) têm sido relacionados à obtenção de resultados mais satisfatórios e próximos daqueles obtidos pela técnica gravimétrica, apresentando uma técnica simples para modernização da metodologia já consolidada (POURSAEE, 2010).

2.3.4 Voltametria Cíclica (CV)

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica qualitativa, que possibilita a caracterização dos processos que ocorrem na interface entre o eletrodo de trabalho e a solução. Trata-se de um método experimental dinâmico, uma vez que o sistema é analisado sob variação de corrente elétrica (i), a qual é medida como resposta em função da aplicação de uma varredura controlada de potenciais anódicos e catódicos (pré-determinados). A análise da magnitude da densidade de corrente elétrica, em relação à região de potencial na qual esta foi medida, possibilita a obtenção de informações das reações de oxirredução do sistema eletroquímico (PACHECO, SEMAAN, ALMEIDA, RITA, & AUCÉLIO, 2013).

A análise do concreto armado pela técnica de voltametria cíclica permite a identificação e a caracterização dos processos de dissolução/ corrosão da armadura.

Esta análise pode ser realizada a partir da obtenção dos potenciais de repouso (equivalente ao potencial de corrosão ou de circuito aberto, quanto a densidade de corrente se aproxima de 0), passivação (quando a densidade de corrente atinge a estabilidade e há a formação de um óxido passivo sobre a armadura) e de “breakdown” ou de ruptura (quando a densidade de corrente passa a aumentar e variar, em relação ao potencial, o que pode estar relacionado ao rompimento do óxido passivo formado) do sistema eletroquímico (ANDRADE, KEDDAM, NÓVOA, PÉREZ, RANGEL, & TAKENOUTI, 2001).

Andrade e colaboradores (2001) estudaram o comportamento eletroquímico, por CV, de concretos preparados com adições de cloreto de cálcio e nitrato de sódio (para envelhecimento acelerado). As medidas foram realizadas após três meses e três anos de cura úmida, sendo os voltamogramas obtidos entre os potenciais aproximados de -1,2 mV e +0,8 mV versus SCE, com uma velocidade de varredura de 0,5 mV.s⁻¹. Os resultados obtidos indicaram a ausência de picos bem definidos, devido à formação de uma camada fina de óxidos na superfície da armadura, e a variação catódica do potencial de corrosão de todos os sistemas, em consequência da exposição da armadura a diversos contaminantes. Concluiu-se a necessidade de complementação da análise com demais técnicas eletroquímicas, como a espectroscopia de impedância, para uma melhor caracterização dos mecanismos desenvolvidos.

2.3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) consiste na análise da resposta de um determinado material diante da aplicação de um sinal de corrente alternada (AC), para uma varredura de frequências. Esta resposta AC dos sistemas eletroquímicos é altamente dependente da frequência aplicada e possibilita a obtenção de informações acerca dos processos cinéticos (tempos de relaxação) ocorridos na interface eletrodo/eletrólito. Os resultados obtidos pela técnica podem então ser analisados matematicamente, possibilitando a investigação ou estimativa dos principais parâmetros físico-químicos do material (BONDARENKO, 2012). Esta técnica tem sido empregada em sistemas eletroquímicos de análises de experimentação *in situ*, por ser um método não destrutivo de obtenção de medidas relativamente rápido para uma grande variedade de materiais. A razão entre a

perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema, que pode ser interpretada, basicamente, como a obstrução à passagem de corrente elétrica. Esta obstrução é advinda da estrutura das moléculas e da carga do eletrodo. Os parâmetros elétricos obtidos são a resistência (R), a capacitância (C) e indutância (L) principalmente (MACDONALD, 1992).

A análise das características do material consiste em duas etapas fundamentais, as quais: (i) comparação dos dados de impedância obtidos com circuitos elétricos de propriedades conhecidas; ou (ii) com a aplicação de modelos físico-químicos, conforme apresentado no diagrama da FIGURA 2.3 (MACDONALD, 1992).

Para o concreto armado, no desenvolvimento de medidas de EIS é considerado em princípio que o material apresenta um eletrólito do tipo suportado, com alta concentração de íons, os quais não são adsorvidos nem reagem com os eletrodos da célula de medição (MACDONALD, 1992). A análise é normalmente baseada no estudo dos diagramas de Bode (que relaciona o módulo da impedância e o ângulo de fase com a frequência) e do plano complexo (ou Nyquist, relação das componentes real e imaginária da impedância) para a comparação com um circuito equivalente e a obtenção dos dados de resistência de polarização e do eletrólito (R_p e R_e), capacitância da camada dupla (C_d) ou componente de fase constante (CPE) e o coeficiente de difusão ou Warburg (Z_D). A partir destes parâmetros é possível verificar uma série de propriedades do material relacionadas à corrosão e a sua durabilidade.

O arranjo dos elementos dos circuitos equivalentes ajustáveis é função dos processos eletroquímicos desenvolvidos nos meios concreto, aço e interface (FELIU V., GONZÁLEZ, ANDRADE, & FELIU, 1998). Na FIGURA 2.4 está apresentado um diagrama de Nyquist para a análise do concreto, correlacionado ao respectivo circuito equivalente. Neste espectro, o primeiro semicírculo, na região de altas frequências, representa as características do concreto em si e matematicamente pode ser analisado como um circuito R série com RC paralelo; já, o segundo arco, na região de baixas frequências, representa a interface entre o metal (armadura) e o concreto e está matematicamente descrito pelo segundo circuito RC paralelo. No diagrama representado, há, ainda, o destaque para uma curva ascendente, na região de baixíssimas frequências, identificada como “impedância difusional”, a qual

representa os mecanismos de difusão iônica na barra metálica e matematicamente pode ser analisada por meio do elemento intitulado Warburg.

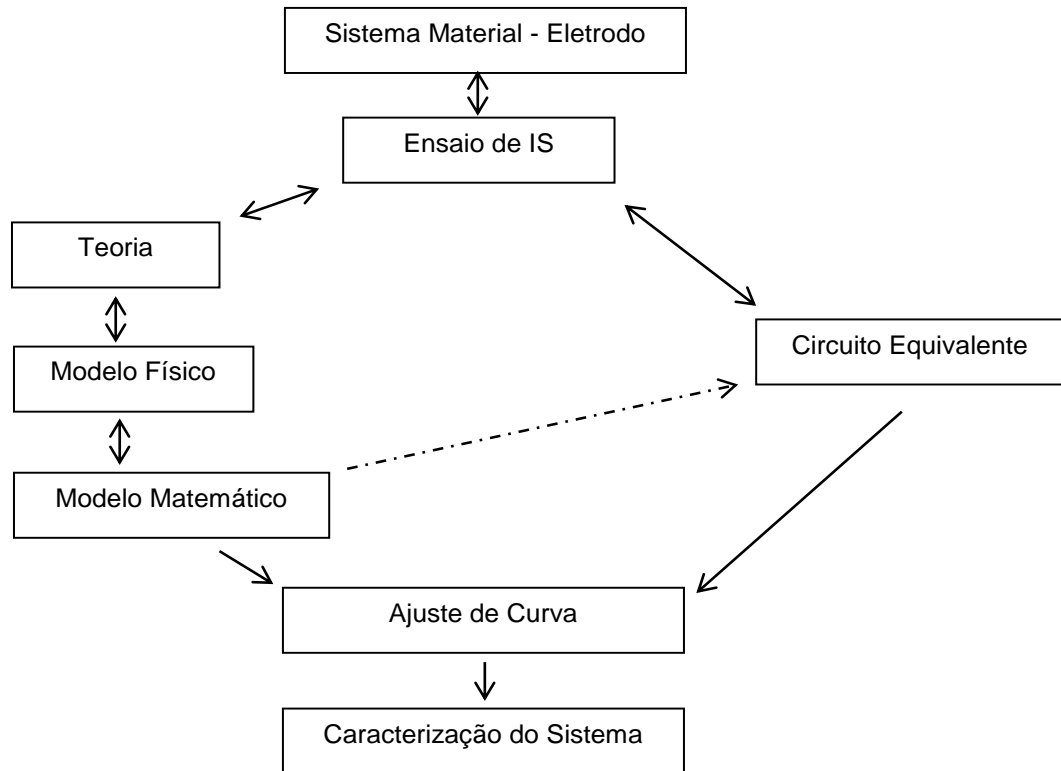


FIGURA 2.3. Diagrama de Medição e Análise de EIS.
FONTE: (MACDONALD, 1992), modificado pelo autor.

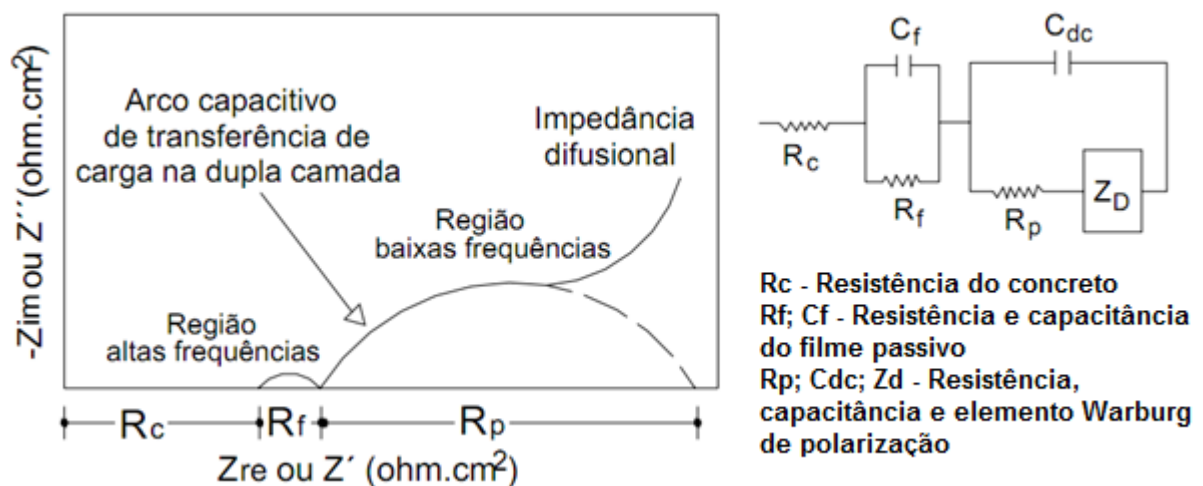


FIGURA 2.4. Diagrama do plano completo para análise de concreto e respectivo circuito equivalente proposto.
FONTE: (CASCUDO, 1997), modificado pelo autor.

A técnica de EIS para a análise de concreto tem sido utilizada em laboratório, sendo desenvolvidos diversos trabalhos para a predição das características do material quando sob contaminação química de, por exemplo, íons

cloreto. Pesquisas desenvolvidas por Feliu S., González, Miranda, & Feliu (2005) e Feliu V., González, Andrade, & Feliu (1998) envolveram a dosagem de corpos de prova já contaminados com 3% de CaCl_2 (em relação à massa de cimento), para a análise comparativa às amostras tradicionais pela técnica de EIS, com acompanhamento da corrosão ao longo do tempo. Os resultados obtidos evidenciaram o efeito de difusão em ambos os corpos de prova, mais especificamente nos CP's contaminados, decorrente da alteração do coeficiente angular da curva do diagrama de Nyquist de 0,76 para, aproximadamente, 0,71, o que representa a diminuição da resistência do óxido formado sobre a armadura, decorrente do início do processo corrosivo. Essa análise possibilitou a comparação das amostras a partir da simulação em circuitos elétricos equivalentes, levando à aproximação das propriedades do material, em especial a variação da difusividade na presença de íons agressivos.

Vedalaksmi, Saraswathy, Song, & Palaniswamy (2009) expuseram diferentes tipos de concreto aos ciclos de 7 dias de secagem e molhagem, sendo destes, 5 dias com aspersão de água do mar sintética de concentração de cloreto de 30 g.L^{-1} , e 2 de secagem, durante um período total de 1765 dias, com medição periódica por EIS. Os resultados, analisados a partir do diagrama de Nyquist, apresentaram uma diminuição significativa da capacitância em função do aumento da difusividade do material em análise. A técnica de impedância, neste caso, possibilitou o cálculo mais preciso do coeficiente de difusão do concreto ao cloreto em relação à metodologia tradicional baseada nas leis de Fick (que quantificam o processo de difusão iônica a partir de equações diferenciais, conforme apresentado nas EQUAÇÕES (14) e (15)).

$$C_X = C_S \left(1 - \text{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{FL}t}} \right] \right) \quad (14)$$

$$T_i = \frac{x^2}{4 \cdot D_{\text{eff}} \cdot \text{erf} \left(1 - \frac{C_X}{C_S} \right)^2} \quad (15)$$

Onde:

C_X – é a concentração de cloretos para a qual o processo de corrosão em concreto ou argamassa é iniciado (% por massa de cimento);

C_S – é a concentração superficial de cloretos em concreto ou argamassa (% por massa de cimento);

x – espessura da cobertura de concreto ou argamassa (m);

D_{FL} – coeficiente de difusão obtido pela equação de Fick ($m^2.s^{-1}$);

t – tempo de exposição do corpo de prova à cloreto (s);

T_i – intervalo de tempo até o início do processo corrosivo (s);

D_{eff} – coeficiente de difusão efetivo de cloreto em concreto ou argamassa ($m^2.s^{-1}$).

Ainda, há trabalhos relacionados ao acompanhamento da evolução da corrosão frente à aplicação de técnicas específicas de proteção da armadura, baseadas em nitrato de cálcio (KRÓLIKOWSKI & KUZIANKI, 2011), ou mesmo para o estudo de proteção catódica das barras (MARTÍNEZ & ANDRADE, 2008). Nestes, a técnica de EIS possibilitou a análise de concreto pela alteração da resistência de polarização em 1 a 2 ordens de magnitude, com a clara diferenciação das barras protegida e não protegida. Outros estudos também relacionaram a metodologia ao desenvolvimento de novas dosagens de concreto e argamassa (específicas para o uso pretendido), com o acompanhamento das propriedades de corrosividade do concreto (CHOI, KIM, & LEE, 2006).

Um outro estudo do uso da EIS em concreto envolveu a divisão do espectro de impedância do sistema pasta de cimento/armadura em quatro regiões distintas (A, B, C e D - FIGURA 2.5) para melhor compreensão dos mecanismos (FORD, SHANE, & MASON, 1998). Neste trabalho, as medidas de EIS foram efetuadas com a aplicação de um sinal de amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, para uma faixa de frequência de 20 MHz a 2 mHz, sendo desenvolvido um controle da umidade do corpo de prova (CP) e medidos de 10 a 20 pontos por década. As medidas foram obtidas para o concreto e a solução de poros de concreto (SSP), em comparação.

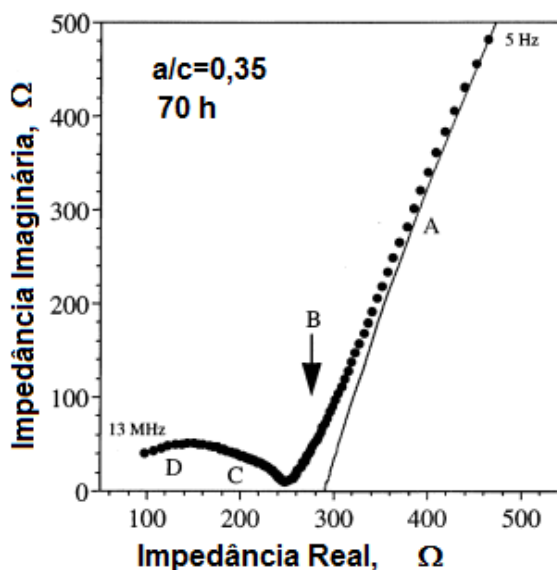


FIGURA 2.5. Decomposição do espectro de impedância do sistema pasta de cimento/armadura para melhor interpretação dos mecanismos desenvolvidos.

FONTE: (FORD, SHANE, & MASON, 1998), modificada pelo autor.

De acordo com os autores, para baixas frequências (regiões A e B) os mecanismos independem da pasta de cimento e são completamente desenvolvidos na armadura, o que foi comprovado em função da ausência dos arcos (como na FIGURA 2.5) nas medições desenvolvidas apenas para a SSP. Para altas frequências (C e D) foram caracterizados os comportamentos do concreto em si, com interação com a armadura, sendo esta área de mais difícil interpretação, devido à sobreposição de diversos mecanismos, como por exemplo, a difusão e a migração iônica, o selamento de poros e a própria cura do cimento (FORD, SHANE, & MASON, 1998).

Especificamente, para cada uma das regiões foi apresentado que o perfil A, obtido para frequências da ordem de mHz, representou o óxido formado sobre a armadura com alta resistividade (10^{11} a 10^{12} $\Omega \cdot \text{cm}$ para filmes da ordem de 10 nm) e capacitância não ideal (n inferior a 0,9) de, aproximadamente, 0,5 mF. Ainda, discutiu-se a influência de contaminação por cloreto, que levou à corrosão do metal, e a redução do diâmetro da curva A (quando projetado como um arco) de 3 a 4 vezes (pela dissolução do óxido e corrosão ativa do metal). A região B (frequência estimada da ordem de 10 a 100 Hz), de difícil aproximação pela sobreposição a A, representou os produtos de corrosão, como os óxidos de ferro depositados nos poros do concreto ou, ainda, a formação de uma camada de Ca(OH)_2 na interface metal/concreto. Esta curva tendeu a ficar mais definida ao longo do envelhecimento do concreto armado. A intersecção entre B e C (ou D) foi atribuída à resistência do

concreto, que aumentou com o processo de cura e foi da ordem de $k\Omega$ (FORD, SHANE, & MASON, 1998).

A obtenção destes parâmetros (resistência e capacitância do concreto e do óxido) foi realizada com o estudo das regiões das curvas e a simulação de circuitos equivalentes simplificados. Dentre estes, um dos mais utilizados é o circuito de Randles (FIGURA 2.6). Este apresenta uma componente de R , que representa a resistência do eletrólito (que pode ser correlacionada ao concreto), conectada em série com um circuito RC paralelo, que relaciona a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada (e representa a interface metal/concreto). A partir destes dados, de acordo com alguns autores, é possível não só caracterizar os mecanismos de reação que ocorrem no material em decorrência de processos de cura e o envelhecimento (aumento ou diminuição da resistência do concreto e/ou do óxido), como, também, estimar o tempo de vida útil da estrutura (devido à análise, em longo prazo, do comportamento do material, quando em exposição controlada). Ismail & Ohtsu (2006) estudaram a consistência destes valores obtidos por EIS para a estimativa da taxa de corrosão da armadura (a partir da equação de Stern Geary – EQUAÇÃO (5)). Foram obtidos resultados comparáveis a outras técnicas eletroquímicas (resistência de polarização e de determinação da curva de Tafel), com o coeficiente de correlação variando entre 5 e 30% para cada uma das medidas individuais realizadas (no total, foram estudados 30 conjuntos de amostras).

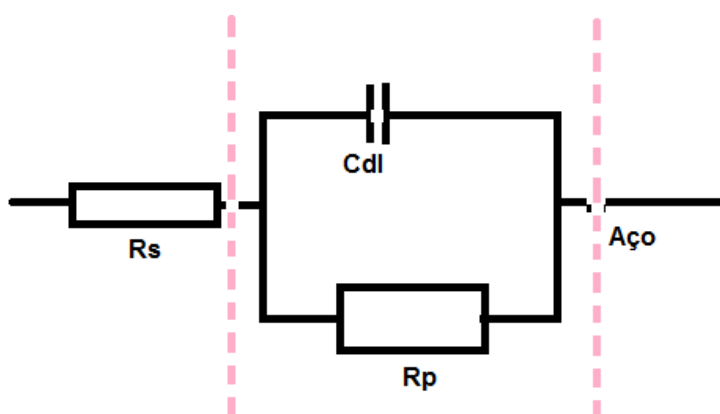


FIGURA 2.6. Exemplo de circuito de Randles.
FONTE: (ISMAIL & OHTSU, 2006), modificado pelo Autor.

Nos últimos anos, os trabalhos desenvolvidos têm sido fundamentados para a determinação de modelos matemáticos específicos para o concreto e a argamassa expostos a íons cloreto, de forma a interpretar os fenômenos de degradação e de

corrosão, tanto do concreto quanto da própria armadura, a partir do acompanhamento da variação das propriedades elétricas.

Koleva e colaboradores (2008; 2008-2) desenvolveram dois trabalhos nos quais foi correlacionada a microestrutura da argamassa com as suas propriedades elétricas e os fenômenos eletroquímicos. Para tal, três grupos de amostras foram preparados: de referência, mantidas em dessecador, protegidas contra a exposição a agentes agressivos; em corrosão, mantidas em solução aquosa de 7% NaCl até o final dos testes (120 dias); e protegidas, as quais foram armazenadas em condições similares ao grupo de corrosão, sendo desenvolvida a proteção catódica da armadura de aço após 60 dias de exposição. Estas amostras foram caracterizadas pela técnica de EIS, sendo o ensaio desenvolvido com a aplicação de um sinal de amplitude de 10 mV, para uma faixa de frequência de 50 kHz a 10 mHz, sendo utilizado um eletrodo de referência de calomelano saturado e um cilindro de titânio metálico como eletrodo auxiliar.

A interpretação dos resultados obtidos por EIS foi realizada com base no diagrama apresentado na FIGURA 2.7, na qual (a) representa o sistema eletroquímico, em diferentes condições de detalhamento; (b) apresenta o circuito equivalente utilizado para ajuste matemático das curvas obtidas pelo diagrama de Nyquist, demonstrado em (c). Os espectros foram analisados em três regiões de frequência com características do sistema distintas, as quais: região de alta frequência, (superior a 103 Hz), relacionada à propriedade de resistência elétrica da argamassa (R_0); região de frequências intermediárias (de 103 Hz a 40 Hz), relacionada a um circuito RC paralelo (em série com a R_0), na qual a resistência elétrica está associada à solução de poros da argamassa (R_1) e o CPE, o qual aproxima as características de capacitância de dupla camada (C_1) formada entre os poros e a pasta ou na ITZ; e a região de baixa frequência (de 10 Hz a 10^{-2} Hz), novamente representada por um RC paralelo (R_2 e C_2 , em série com a R_1), pelo qual foram verificados os fenômenos de transferência de carga e de transporte de massa entre a barra de aço carbono e a matriz cimentícia. Os dados obtidos pela técnica de EIS foram comparados àqueles resultantes da caracterização da argamassa, desenvolvida pela aplicação das técnicas de difratometria de raios-X (XRD), porosimetria e SEM/EDS (KOLEVA *et al.* 2008; 2008-2).

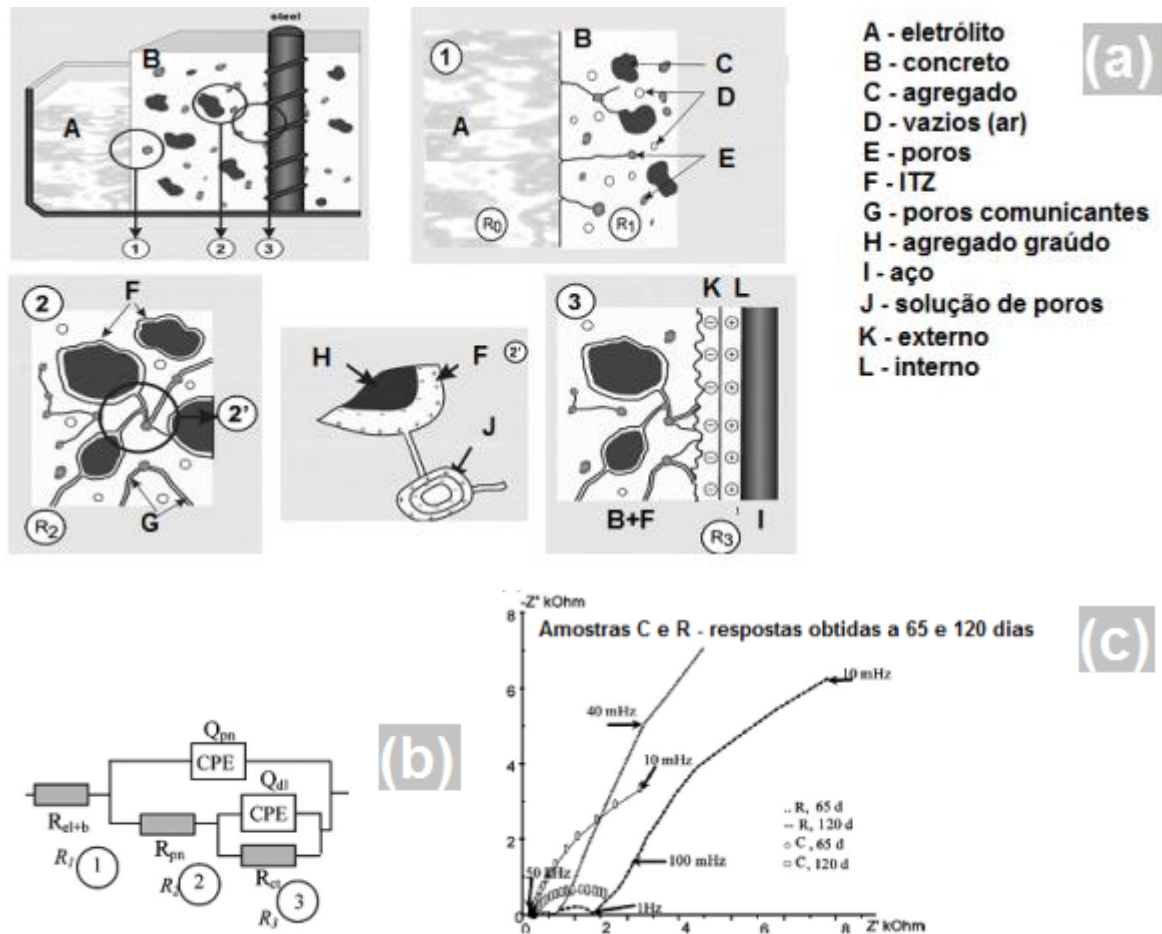


FIGURA 2.7. Esquema apresentado por Koleva *et al.* (2008) para detalhamento da interpretação dos resultados de EIS em concreto armado, sendo (a) a representação dos mecanismos eletroquímicos desenvolvidos no material; (b) o circuito equivalente proposto para análise matemática dos parâmetros elétricos; e (c) o diagrama de Nyquist obtido.

FONTE: (KOLEVA, *et al.*, 2008-2). Figura adaptada pelo Autor.

Foi verificado que, para as amostras em processo corrosivo, a cura do material cimentício ocorreu apesar da exposição aos íons cloreto, sendo observado o aumento da resistência elétrica da argamassa durante os primeiros 2 a 3 meses de estudo. Após esta idade (90 a 100 dias), a formação e o crescimento de produtos de corrosão óxidos com características expansivas foram diagnosticados, com a obtenção de uma camada de 10 a 20 μm do material acumulado na interface pasta/armadura, o que levou à fissuração da matriz e a consequente diminuição da resistência elétrica. A propriedade de capacitância de dupla camada (C_1) foi associada à distribuição e ao tamanho de poro dos materiais e tendeu à diminuição inicial, durante o processo de cura, seguida de aumento após a ocorrência de fissuração da matriz em consequência da corrosão desenvolvida no aço. De forma análoga, o aumento da capacitância interfacial (C_2) foi associado ao aparecimento de novos caminhos condutivos na matriz cimentícia, ocasionados pela fissuração da

mesma, os quais foram correlacionados ao processo corrosivo da armadura de aço. Concluiu-se, portanto, a possibilidade de utilização da técnica eletroquímica, associada a demais ensaios de caracterização, para inferir sobre a corrosão em materiais cimentícios (KOLEVA *et al.* 2008; 2008-2).

Os mecanismos de corrosão da armadura de aço galvanizado em argamassa de cimento Portland exposta aos íons cloreto foram estudados por Serdar *et al.* (2013). Para tal, foi desenvolvido um envelhecimento ao longo de 24 meses com imersão dos corpos de prova em solução de 3,5% NaCl, o que permitiu o acompanhamento da evolução das propriedades da interface matriz cimentícia/armadura. Para a análise dos espectros foi proposta uma metodologia, na qual o sistema foi estudado considerando a presença de três constantes de tempo de polarização: (1) região de alta frequência (acima de 10^2 Hz), na qual o módulo da impedância e o ângulo de fase, em relação à frequência, tenderam a zero, representando as propriedades de resistência da argamassa; (2) região de frequências intermediárias (entre 10^2 e 10^{-2} Hz), na qual o ângulo de fase tendeu ao aumento até valores de -80° e refletiram as propriedades capacitivas da interface barra e argamassa, relacionadas à formação de filme passivo ou à deposição de produtos de corrosão; e, (3) para a região de baixa frequência (entre 10^{-2} e 10^{-4} Hz), quando o módulo da impedância, em relação à frequência, estabilizou-se em um novo patamar e o ângulo de fase aproximou-se novamente do zero, na qual os processos de resistência à transferência de carga foram identificados.

Sobre os resultados, foram propostos ainda dois modelos matemáticos destinados à análise do sistema, sendo um para a formação do filme passivo e o início da formação de pite (caracterizado pelo aumento das resistências de interface); e, o outro, para a sua propagação e a formação de produtos de corrosão (identificado pela diminuição das resistências interfaciais e consequente aumento das capacitâncias). Por ambos os modelos foi possível caracterizar o sistema, em termos de propriedades da argamassa, do filme passivo e do metal. Os resultados obtidos pela técnica eletroquímica e interpretados do ponto de vista dos modelos estabelecidos foram, ainda, validados com o rompimento dos corpos de prova e a análise superficial da armadura (SERDAR, ZULJ, & BJEGOVIC, 2013).

A exposição de concretos a meios contendo íons sulfato foi estudada por espectroscopia de impedância eletroquímica para a determinação da taxa de corrosão da armadura (CHENG, LEE, & TSAI, 1990; GERENGI, KOCAK,

JAZDZEWSKA, KURTAY, & DURGUN, 2013). Cheng *et al.* (1990) prepararam corpos de prova utilizando dois tipos de cimento (Portland tipo I e V) e armadura de aço carbono, e submeteram os sistemas ao envelhecimento acelerado por 180 dias, em dois meios distintos, os quais: a água do mar sintética, e a solução concentrada de sulfato, ambas com concentração de íons de, aproximadamente, 20% (cloreto e sulfato, respectivamente). A deterioração das armaduras foi caracterizada pelas técnicas de OCP e EIS, sendo a última analisada em termos de três diferentes regiões do diagrama de Bode: a resposta do concreto em si, em altas frequências; o filme superficial formado sobre a armadura (produtos de corrosão), na região de frequências intermediárias; e, em baixas frequências, a interface com a armadura. Os resultados obtidos para as amostras expostas aos íons sulfato indicaram a existência de duas constantes de tempo bem definidas (para o filme de óxidos e para a interface com o aço), as quais foram identificadas na região das frequências de 0,1 Hz e 0,1 mHz, respectivamente. Este comportamento verificado sugeriu que a exposição aos íons sulfato promoveu a formação de uma camada mais espessa de produtos de corrosão na superfície do aço, o que indicou uma deterioração mais severa neste meio, do que em cloreto. Além disso, as resistências elétricas dos sistemas, obtidas pelo ajuste de circuitos equivalentes nos dados experimentais, aumentaram com o tempo, para ambos os meios de exposição. Isso foi atribuído à ocorrência de modificações químicas nas propriedades da pasta (o que não foi detalhadamente discutido no trabalho).

Gerengi *et al.* (2013) analisaram a taxa de corrosão de três diferentes traços de concreto armado (referência e com adições de diatomita e zeolita), os quais foram expostos ao ácido sulfúrico (0,5 M, por 160 dias), em simulação à chuva ácida. As medidas, a cada 15 dias, foram realizadas por EIS, sendo aplicado um sinal de amplitude de 10 mV, em potencial de circuito aberto, para uma varredura de frequências de 1×10^5 Hz a 1×10^{-2} Hz. Os resultados analisados pelo diagrama do plano complexo (Nyquist) indicaram a diminuição em uma ordem de grandeza das resistências elétricas do concreto (de 10^4 para $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$) e de transferência de carga (de 10^6 para $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) com o tempo de envelhecimento, o que foi relacionado à ocorrência do processo corrosivo na armadura. Concluiu-se que a chuva ácida é uma das principais fontes de degradação química de materiais cimentícios, pois promove a deterioração do aço e que a porosidade é o principal fator de controle do início da corrosão do concreto. A ocorrência de modificações

químicas na pasta de cimento após à exposição a íons sulfato não foi explorada neste trabalho.

A aplicação em campo da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica ainda apresenta desafios, justificados em função da não uniformidade da corrosão na barra, pela necessidade de utilização de contato com a armadura, pelo tempo necessário para a medição, especialmente para medidas em baixas frequências, e principalmente pela necessidade de interpretação dos dados para obtenção dos resultados (MEHTA & MONTEIRO, 2008). De qualquer forma, a técnica de EIS é uma ferramenta completa que possibilita o desenvolvimento de pesquisa em corrosão de concreto armado, em função da potencialidade na análise específica de cada etapa dos processos de superfície (BONDARENKO, 2012). Desta forma, justifica-se a necessidade de otimização dos parâmetros e tempo de análise e a possibilidade de desenvolvimento de estudos para aplicação das metodologias aos outros contaminantes do concreto, como por exemplo, os íons sulfato.

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O estudo eletroquímico por EIS das manifestações patológicas em concreto por ataque por sulfato, em comparação à exposição aos íons cloreto, com e sem adição de nano Fe_3O_4 para a mitigação da reação, iniciou pela avaliação dos materiais empregados na pesquisa, bem como da dosagem e do envelhecimento artificial acelerado da argamassa e do concreto, ambos preparados com agregados reativos, conforme apresentado na sequência.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para o desenvolvimento da pesquisa foram utilizados diversos materiais, os quais foram caracterizados conforme a normatização técnica, além de ensaios complementares, conforme detalhadamente descrito nos subitens da presente seção.

3.1.1 Cimento Portland

Os cimentos utilizados neste trabalho foram: i) o CP-II Z 32 (cimento Portland composto com adição de pozolana), utilizado para o preparo da argamassa, pela sua larga utilização em obras de construção civil, concreto simples, armado e protendido; e ii) o CP IV 32 (cimento Portland pozolânico), aplicado no preparo de concretos pela sua especificidade para grandes obras da engenharia, como barragens e reservatórios. Os materiais foram caracterizados conforme recomendado na normatização técnica brasileira (NBR 6118, 2007), a partir do desenvolvimento dos ensaios relacionados na TABELA 3.1.

Ainda, foi realizada a caracterização química, a partir da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF). O teste foi realizado com amostras policristalinas, em equipamento Espectrofotômetro PANalytical Axios Max, em acordo com a normatização brasileira (NBR 14656:2001).

TABELA 3.1. Metodologias adotadas para caracterização dos cimentos.
 FONTE: O Autor, 2012.

Ensaio	Procedimentos de Norma
Resíduo peneira	NBR 11579 (ABNT, 2012)
Finura Blaine	NM 76 (ABNT, 1998)
Expansão a frio	NBR 11582 (ABNT, 2012)
Pasta de consistência normal	NM 43 (ABNT, 2003)
Massa específica	NM 23 (ABNT, 2000)
Tempo de pega	NM 65 (ABNT, 2003)
Resistência à compressão	NBR 7215 (ABNT, 1997) e NBR 11578 (ABNT, 1997)
Perda ao fogo	NM 18 (ABNT, 2012)
Resíduo insolúvel	NM 15 (ABNT, 2012)
Teor de massa dos materiais	NM 21 (ABNT, 2012)
Teor de CaO livre	NBR 11-2 (ABNT, 2012)

3.1.2 Agregados

Foram utilizados dois tipos de agregados para fins de comparação: o agregado artificial basáltico (AB), podendo conter contaminação heterogênea por pirita (FeS_2), britado como material fino (ABF) e o graúdo (ABG). Estes materiais foram previamente caracterizados, do ponto de vista físico-químico, conforme recomendações da normatização técnica brasileira (NBR 6118) e os procedimentos relacionados na TABELA 3.2. Ainda, a caracterização química foi complementada a partir da técnica de fluorescência de raios X (XRF), de forma similar ao cimento (descrito no subitem anterior).

No material AB, por ser proveniente de rocha, foi realizada a caracterização das fases químicas presentes por difratometria de raios X (XRD). Para tal, foram utilizadas amostras policristalinas, em pó, em um equipamento de difração PANalytical EMPYREAN, com radiação Cu-K α , de comprimento de onda λ de 1,54051 Å, varredura em 2θ entre 0° e 70°, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, passo de 0,001 s e com a velocidade de passo igual a 0,002 p/s. Os minerais foram identificados por comparação no banco de dados do “International Centre for Diffraction Data (ICDD)”.

TABELA 3.2. Metodologias adotadas para caracterização dos agregados.
 FONTE: O Autor, 2012.

Ensaio	Metodologia
Módulo de finura	NBR 7211 (ABNT, 2009)
Granulometria	NM 248 (ABNT, 2003)
Dimensão máxima característica	NBR 6118 (ABNT, 2007)
Massa específica e massa aparente	NM 53 (ABNT, 2009)
Massa unitária e volume de vazios	NM 45 (ABNT, 2006)
Absorção de água	NM 30 (ABNT, 2001)
Teor de argila em torrões e materiais friáveis	NBR 7218 (ABNT, 2010)
Teor de material pulverulento	NM 46 (ABNT, 2003)
Teor de impurezas orgânicas	NM 49 (ABNT, 2001)
Teor de sais, íons cloreto e sulfato solúvel	NBR 9917 (ABNT, 2009)
Reatividade álcali-agregado	NBR 15577 (ABNT, 2008)

3.1.3 Óxidos Nanométricos

Neste trabalho, os óxidos de silício (SiO_2), titânio (TiO_2), alumínio (Al_2O_3) e ferro (Fe_3O_4) em escala nanométrica, foram adquiridos junto à empresa internacional Sigma-Aldrich, tendo sido previamente incorporados em concreto para a verificação dos seus desempenhos quanto às suas propriedades mecânicas e físico-químicas, bem como em relação aos seus desempenhos em termos de durabilidade relativa quando expostos a meios agressivos contendo íons cloreto e sulfato. Estes materiais foram selecionados para utilização neste estudo com base na literatura (BEHFARNIA & SALEMI, 2013; LI, XIAO, GUAN, WANG, & YU, 2014; LI, XIAO, & OU, 2004) e na composição química básica do clínquer dos cimentos utilizados. Alguns dados específicos dos materiais, conforme disponibilizado pelo fabricante nas fichas de produtos químicos, estão apresentados na TABELA 3.3.

TABELA 3.3. Propriedades físico-químicas dos óxidos nanométricos comerciais utilizados como adição para argamassa e concreto, conforme disponibilizado pelo fabricante.

FONTE: O Autor, 2014.

Óxido Nanométrico	Código do Produto	Propriedades			
		Pureza (%)	Diâmetro de Partícula (nm)	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Massa Específica (g.cm ⁻³)
nano-SiO ₂	718483	99,8	12	175-222	2,600
nano-TiO ₂	637254	99,7	< 25	45-55	3,900
nano-Al ₂ O ₃	718475	99,8	13	85-115	4,000
nano-Fe ₃ O ₄	637106	97	50-100	> 60	4,800 5,100

3.2 METODOLOGIA DE DOSAGENS DA ARGAMASSA E DO CONCRETO COM E SEM ADIÇÕES DE NANOMATERIAIS

As dosagens de argamassa e concreto de referência e com adições de nanomateriais foram efetuadas em acordo com a normatização técnica brasileira e internacional, sendo preparado o número necessário de CP's para a caracterização quanto às propriedades mecânicas, físicas e de durabilidade à exposição em meios agressivos artificiais contendo íons cloreto e sulfato, conforme discriminado na sequência.

3.2.1 Dosagem de Argamassa de Referência

A partir dos materiais caracterizados (cimento e agregados), foi preparada a argamassa, sendo adotado o traço padrão estabelecido pela norma NBR 13583 (ABNT, 2014) de 1: 3,2: 0,6 (cimento: areia: a/c). Neste trabalho, a divisão do agregado miúdo em frações granulométricas, conforme recomendação normativa (NBR 13583:2014), não foi aplicada por causa da utilização de material fino proveniente da britagem de rochas em substituição à areia.

A argamassa foi moldada em fôrmas prismáticas de (25 x 25 x 285) mm (NBR 13583:2014) e cilíndricas de (50 x 100) mm (NBR 7215:1997), conforme os requisitos exigíveis para os ensaios de caracterização.

Ainda, foram moldados em fôrmas prismáticas de (40 x 90 x 100) mm CP's armados, contendo eletrodos de aço carbono (CA-50) e de grafite, para a caracterização das propriedades a partir de métodos eletroquímicos (acompanhamento dos processos de envelhecimento acelerado). Previamente à moldagem, os eletrodos de aço foram lixados, identificados, medidos (massa e dimensões) e parte de sua área foi protegida com fita anticorrosiva de auto fusão, de modo a determinar a região de estudo dos mecanismos de reação que ocorrem naquela interface entre a armadura e a argamassa. A área média exposta para cada um dos CP's foi de 0,643 m², conforme apresentado na FIGURA 3.1. O contato elétrico foi mantido a partir de um fio de cobre.

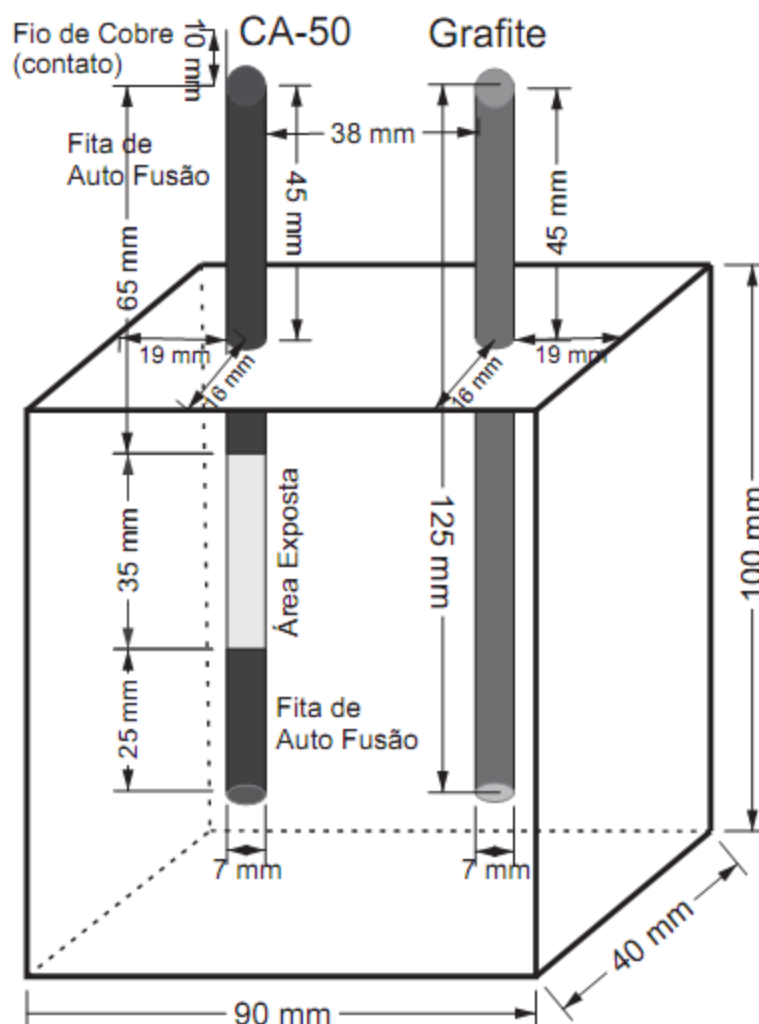


FIGURA 3.1. Esquema experimental dos CP's preparados para análises eletroquímicas
FONTE: O Autor, 2014.

Preparadas, as argamassas foram curadas ao ar por 24 h, sendo, em seguida, realizada a desforma. A cura dos CP's foi efetuada em câmara úmida, ao longo de 28 dias (ou até a idade específica do ensaio a ser desenvolvido).

3.2.2 Dosagem de Concreto de Referência (CR) e com Adições (C1, C2, C3 e C4)

A partir dos materiais caracterizados e após o desenvolvimento de estudo laboratorial de traço, foi preparado o concreto de referência (CR) cujas proporções utilizadas foram de 1 parte de cimento para 5 partes de agregado, em massa (1,46 de ABF e 3,55 de ABG), similar à metodologia adotada por Li *et al.* (2014). Os dados referentes ao consumo de materiais, bem como às propriedades do CR verificadas na dosagem estão relacionados na TABELA 3.4.

TABELA 3.4. Consumo de materiais utilizados e propriedades do concreto de referência (CR).
FONTE: O Autor, 2014.

Proporções e consumo de materiais					
Concreto de Referência (CR)	Água (l)	Cimento (kg.m ⁻³)	Agregado Miúdo (kg.m ⁻³)	Agregado Graúdo (kg.m ⁻³)	Fator Água/Cimento
	218	383	560	1360	0,57
Propriedades verificadas na dosagem					
Temperatura de Dosagem (°C)		Massa Específica (kg.m ⁻³)		Abatimento (mm)	
22,3		2818		50 ± 10	

Os CP's de concreto com adição de óxidos nanométricos foram preparados de forma similar, para a verificação de seus desempenhos nas propriedades mecânicas, físico-químicas e de durabilidade relativa frente à exposição aos meios agressivos contendo íons cloreto e sulfato. As adições foram realizadas em substituição parcial ao cimento, na proporção de 1% (%massa/massa de cimento) para todos os óxidos nanométricos estudados, de forma similar à metodologia adotada por Li *et al.* (2014). Os materiais em nanoescala, previamente a dosagem, foram manualmente misturados ao cimento, visando melhorar a dispersão das partículas. Na TABELA 3.5 estão apresentados os dados referentes ao consumo de materiais, bem como as suas propriedades verificadas durante a dosagem para os concretos com adição desenvolvidos.

TABELA 3.5. Consumo de materiais utilizados e propriedades verificadas na dosagem para concretos com adição de óxidos nanométricos.

FONTE: O Autor, 2014.

Proporções e consumo de materiais						
Concreto com adições	Água (l)	Cimento (kg.m ⁻³)	Agregado Miúdo (kg.m ⁻³)	Agregado Graúdo (kg.m ⁻³)	Fator Água/Cimento	Adição (kg.m ⁻³)
1% nano-óxido	217	381	563	1367	0,57	4
Propriedades verificadas na dosagem						
Concreto com adições	Temperatura de Dosagem (°C)		Massa Unitária (kg.m ⁻³)		Abatimento (mm)	
1% nano-SiO ₂ (C1)	21,5		2782		20	
1% nano-TiO ₂ (C2)	21,5		2765		40	
1% nano-Al ₂ O ₃ (C3)	21,6		2818		45	
1% nano-Fe ₃ O ₄ (C4)	21,6		2792		30	

Os materiais dosados foram moldados em fôrmas cilíndricas de (100 x 200) mm e (150 x 300) mm (NBR 5738:2003) para a realização dos testes de caracterização das propriedades mecânicas e físicas; e prismáticas de (50 x 90 x 100) mm, sendo preparados CP's contendo eletrodos de aço carbono (CA 50) e grafite para a caracterização das propriedades a partir de métodos eletroquímicos (acompanhamento dos processos de envelhecimento acelerado), em metodologia similar ao desenvolvido para a argamassa.

Após a moldagem, os concretos foram curados ao ar por 24 h, sendo, em seguida, realizada a desforma. A cura dos CP's foi efetuada em câmara úmida até a idade média de 28 dias (ou idade correspondente ao limiar do teste específico, conforme detalhado nos itens subsequentes), em acordo com procedimento normativo (NBR 5738:2003).

No fluxograma apresentado na FIGURA 3.2 estão descritos, de forma esquemática, os materiais e métodos utilizados no preparo da argamassa e dos concretos de referência e com adições.

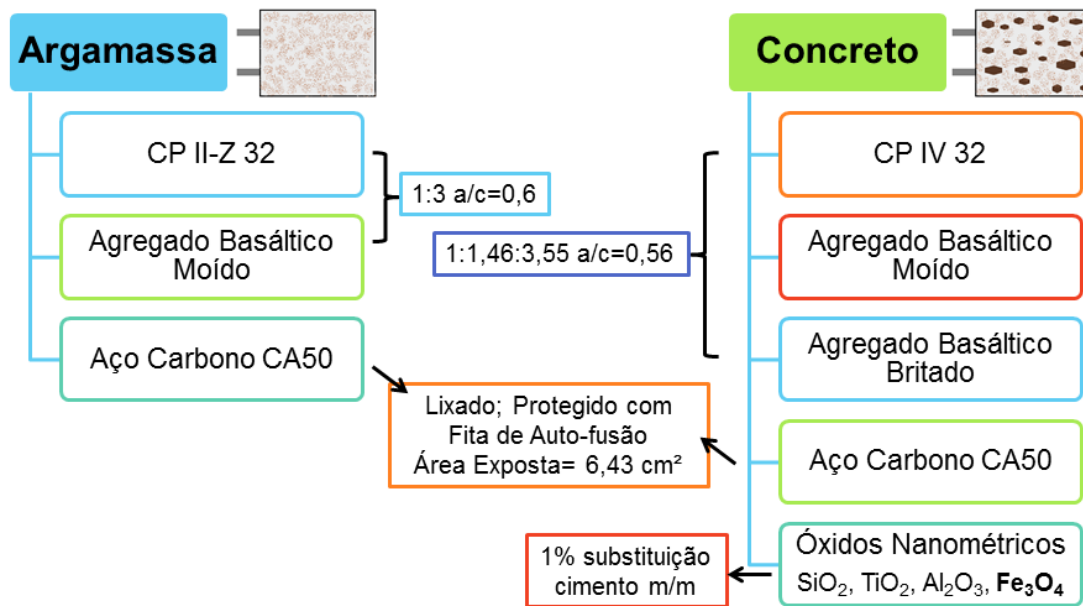


FIGURA 3.2. Fluxograma dos materiais e métodos utilizados no preparo das argamassas e concretos de referência e com adições.

FONTE: O Autor, 2014.

3.3 METODOLOGIAS DE ENVELHECIMENTO ACELERADO APLICADAS À ARGAMASSA E AO CONCRETO

Os CP's cilíndricos e prismáticos armados de argamassa e de concreto foram divididos em grupos e submetidos a processos diferentes de cura e de envelhecimento acelerado, dentre os quais:

- dessecador - parte das amostras, de cada material, foi mantida como padrão de referência em dessecador, após realizada a cura úmida de 28 dias;
- envelhecimento em câmara de SO₂ - sob ciclos diários de molhagem (8 h, a 40 °C em atmosfera úmida saturada, com concentração de 2% de SO₂ (%massa/volume da câmara) e secagem (16 h, em condições ambiente), em procedimento "Kesternich" adaptado para os materiais cimentícios a partir de norma brasileira de placas metálicas NBR 8096 (ABNT, 1983);
- envelhecimento em câmara de névoa salina - em câmara de cloreto, sob ciclos diários de molhagem (8 h, a 40 °C em atmosfera úmida saturada, com concentração de 5% de NaCl (%massa de NaCl/volume de água) e secagem (16 h a 25 °C), em procedimento adaptado para materiais cimentícios a partir da norma brasileira de placas metálicas NBR 8094 (ABNT, 1983).

No fluxograma da FIGURA 3.3 estão apresentados, de forma esquemática, os procedimentos adotados para o envelhecimento acelerado das argamassas e concretos armados.

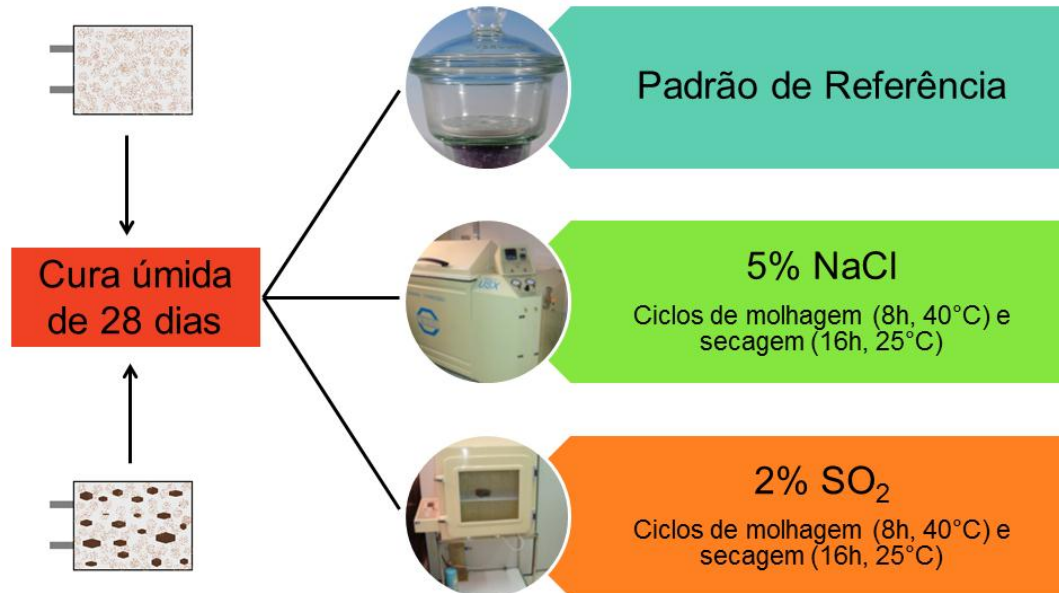


FIGURA 3.3. Fluxograma de representação dos procedimentos adotados para envelhecimento acelerado das argamassas e concretos armados.
FONTE: O Autor, 2014.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS DA ARGAMASSA E DO CONCRETO

As argamassas e concretos preparados foram avaliados do ponto de vista da normatização técnica brasileira, sendo desenvolvidos ensaios de caracterização das propriedades mecânicas e físico-químicas, conforme representação esquemática apresentada na FIGURA 3.4.

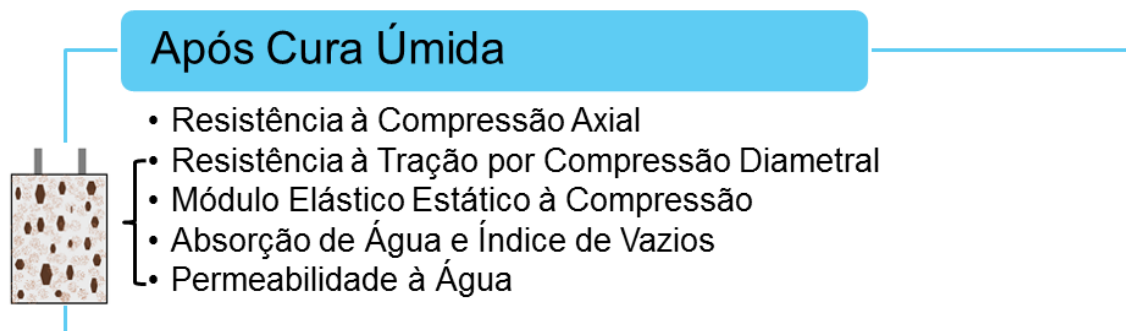


FIGURA 3.4. Representação esquemática dos ensaios realizados para caracterização das propriedades mecânicas e físicas das argamassas e concretos.

FONTE: O Autor, 2014.

Os CP's cilíndricos de argamassa foram curados em câmara úmida por 7 e 28 dias para a realização do ensaio de resistência mecânica à compressão axial, em acordo com a normatização brasileira (NBR 7215:1997). Este ensaio foi realizado em equipamento da marca EMIC, Modelo DL 10.000.

Para o concreto de referência e com adições de óxidos nanométricos, o ensaio de resistência mecânica à compressão axial foi realizado após desenvolvimento de cura úmida por 1, 7, 28 e 91 dias, em acordo com a normatização brasileira (NBR 5739:2007). Os ensaios de determinação da resistência à tração por compressão diametral foram desenvolvidos após 28 dias de cura úmida, em acordo com as diretrizes estabelecidas pela normatização brasileira (NBR 7222:2011). O módulo de elasticidade estático à compressão foi avaliado em acordo com a norma ABNT (NBR 8522:2008), sendo os testes desenvolvidos após 28 e 91 dias de cura úmida. Estes ensaios mecânicos foram realizados em equipamento da marca EMIC, Modelo PC 200 para 200 tf.

As propriedades físicas dos concretos de referência e com adições nanométricas foram avaliadas após 28 dias de cura úmida pela determinação da absorção de água por imersão e índice de vazios (NBR 9778:2005), e pelo ensaio de permeabilidade à água (NBR 10786:2013).

3.5 ESTUDO DO PROCESSO DE DETERIORAÇÃO DO CONCRETO E DA ARGAMASSA EM MEIOS CONTENDO ÍONS CLORETO E SULFATO

Os concretos e argamassas desenvolvidos no presente trabalho foram estudados quanto a sua durabilidade relativa quando expostos aos meios agressivos

contendo íons cloreto e sulfato. Os ensaios foram desenvolvidos ao longo dos envelhecimentos acelerados propostos para a compreensão dos mecanismos de deterioração estabelecidos (argamassa) e para a verificação da possibilidade de melhora da estabilidade eletroquímica (concreto com adições). Na FIGURA 3.5 está apresentado um fluxograma dos ensaios e metodologias adotados para a avaliação desenvolvida.

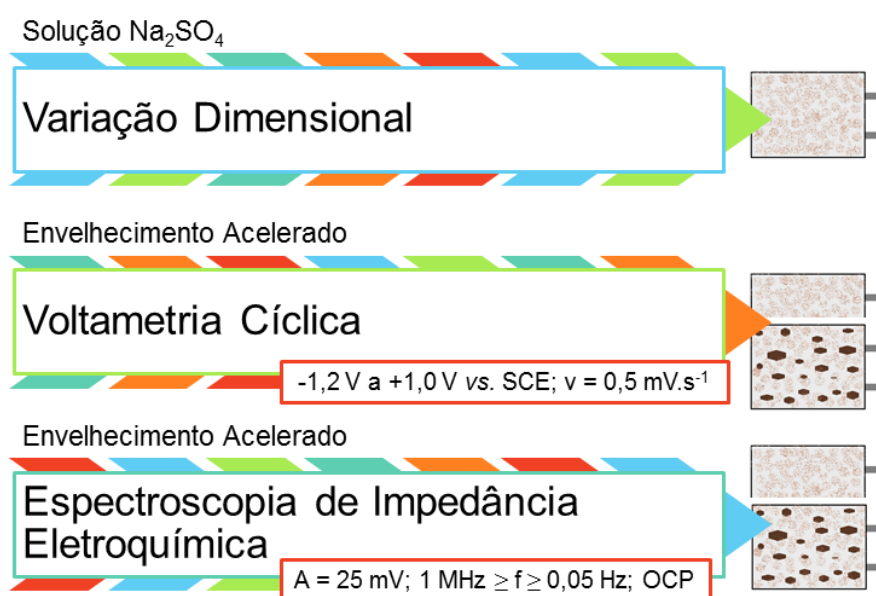


FIGURA 3.5. Representação esquemática dos ensaios realizados para caracterização das propriedades mecânicas e físicas das argamassas e concretos.

FONTE: O Autor, 2014.

3.5.1 Variação Dimensional de Argamassa Exposta à Solução de Na_2SO_4

Os CP's prismáticos de argamassa foram submetidos ao ensaio de variação dimensional pela exposição à uma solução de sulfato de sódio a 5% (%massa de Na_2SO_4 /volume de água), conforme a NBR 13583 (ABNT, 2014). Neste ensaio específico, os procedimentos adotados para a cura e o envelhecimento acelerado foram prescritos na metodologia, sendo a cura em solução saturada de CaO.

3.5.2 Voltametria Cíclica do Sistema Armadura/Argamassa e Armadura/Concreto

As argamassas e os concretos de referência (CR) e com adições de nano- Fe_3O_4 (C4) moldados com armadura de aço carbono (CA-50) foram caracterizados

pela técnica de voltametria cíclica após os envelhecimentos acelerados desenvolvidos.

A metodologia aplicada foi desenvolvida com base em trabalhos similares (ANDRADE, KEDDAM, NÓVOA, PÉREZ, RANGEL, & TAKENOUTI, 2001; FREIRE, et al., 2012), sendo os voltamogramas obtidos para a faixa de -1,2 V a + 1,0 V vs. SCE, com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$.

As medições foram realizadas em um potenciostato/galvanostato (FRA) da marca Ecochemie, modelo Autolab - PGSTAT-100, interfaceado com um computador para a aquisição e o registro dos dados, sendo as medidas realizadas com os CP's úmidos, em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado.

Os voltamogramas foram analisados em função de cada amostra e tipo de envelhecimento desenvolvido, com base no trabalho desenvolvido por Andrade e colaboradores (2001). Nestes, foram observados o potencial de repouso (correspondente ao OCP), o aumento da densidade de corrente, característico do rompimento do filme de óxido passivo, e a ocorrência ou ausência de histerese das curvas, a qual está relacionada ao processo de corrosão ativa em si.

3.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Sistema Armadura/ Argamassa e Armadura/ Concreto

As argamassas e os concretos de referência (CR) e com adições de nano- Fe_3O_4 (C4) moldados com armadura de aço carbono (CA-50) foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica antes e ao longo dos envelhecimentos acelerados desenvolvidos, em acordo com a ASTM G106 (1989).

As medições foram efetuadas com a aplicação de um sinal alternado de amplitude de 25 mV, para um intervalo de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, em potencial de circuito aberto (em torno de -250 mV, estabilizado por 60 s antes do início da medição), sendo obtidos 10 pontos por década. Estas condições analíticas foram previamente verificadas, em laboratório, quanto aos critérios de linearidade, causalidade e estabilidade, destacando a credibilidade para a utilização da técnica de EIS para os materiais em questão.

O ensaio foi realizado em um sistema eletroquímico da marca Ecochemie, modelo Autolab - PGSTAT-100, interfaceado com um computador para a aquisição e

registro dos dados, sendo as medidas realizadas com os CP's úmidos, em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado, conforme arranjo experimental apresentado na FIGURA 3.6.

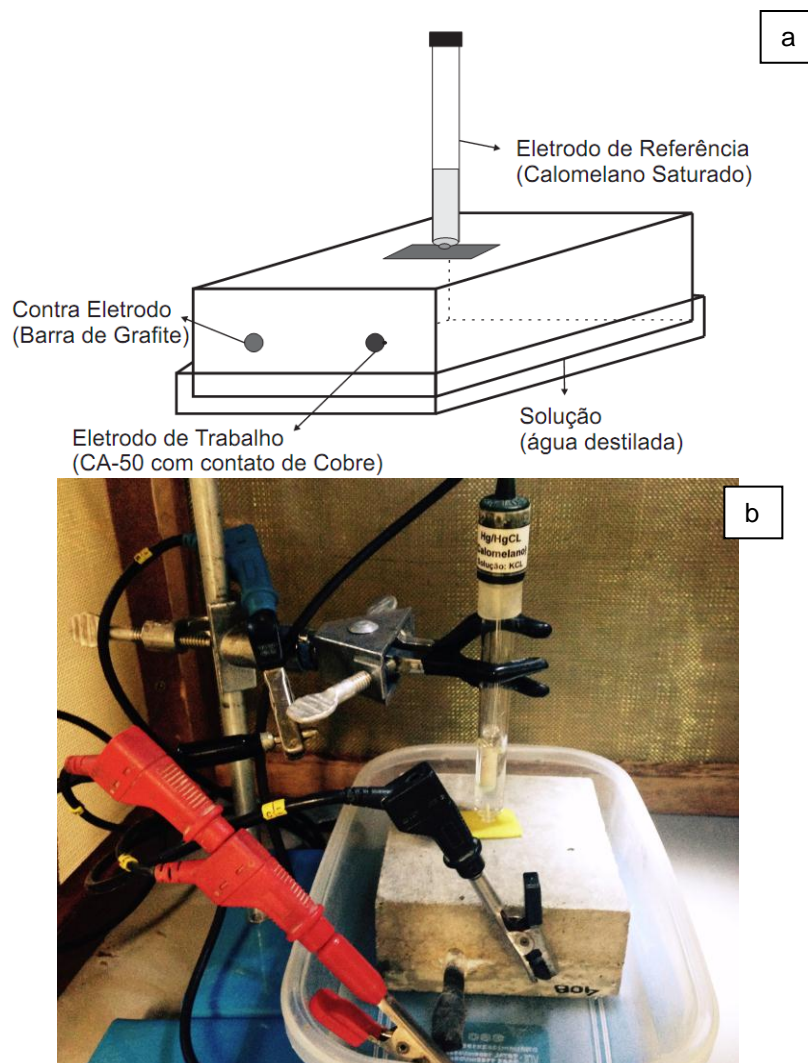


FIGURA 3.6. Esquema da célula eletroquímica de medição (a) e fotografia do arranjo experimental (b) utilizado para a análise por espectroscopia de impedância.

FONTE: O Autor, 2014.

A análise dos espectros e a caracterização das amostras foram realizadas com a observação dos diagramas de Bode e de Nyquist, obtidos para cada tipo e intervalo de envelhecimento. Nos diagramas, buscou-se caracterizar os mecanismos e reações desenvolvidas nas argamassas e concretos em análise, de acordo com a metodologia estabelecida por CHRISTENSEN (1994). Neste método, está proposta a correspondência entre as faixas de frequência e os diferentes processos que ocorrem na amostra, conforme definições listadas na sequência.

- Alta frequência (superior a 10^6 Hz): associada à resistência de partida ou “offset” (R_0), a qual, de acordo com CHRISTENSEN (1994), não apresenta

significado físico aparente, podendo ser desprezada, considerando-se apenas a relação da resistência da solução, $R_{SOL} = R_0$ (“offset”) + R_{POL} (resistência de polarização).

- Média frequência (10^2 a 10^6 Hz): região de resposta do eletrólito ou solução (concreto ou argamassa), a qual pode ser influenciada pelo grau de umidade da amostra. Nesta região, a R_{SOL} , correspondente às características da matriz de concreto ou argamassa, pode ser observada na intersecção entre os arcos obtidos. A capacitância característica associada a esta região é da ordem de 10^{-9} a 10^{-6} F.cm⁻².
- Baixa frequência (10^2 a 10^{-3} Hz): região de resposta do eletrodo (armadura de aço) que está associada aos processos corrosivos de transferência de carga e massa desenvolvidas nas amostras em estudo. Nesta região é possível caracterizar a R_{POL} , correspondente à armadura, a qual pode ser obtida a partir da observação do raio do semicírculo verificado no diagrama de Nyquist. A capacitância característica associada é da ordem de 10^{-6} a 10^{-3} F.cm⁻². Normalmente, porém, devido às imperfeições dos CP's (principalmente relacionada às heterogeneidades, defeitos superficiais, distribuição dos tamanhos de poros, aos processos corrosivos, à carbonatação do concreto ou ainda à sobreposição de mecanismos), a interface eletroquímica não apresenta comportamento capacitivo ideal (perfeito). Neste caso, o semicírculo obtido apresenta perfil alterado e é verificado o elemento de fase constante (CPE), o qual pode ser definido por uma capacitância Q e um fator n , relacionado ao ângulo de depressão deste semicírculo. A capacitância característica (C) associada ao CPE pode ser obtida a partir da EQUAÇÃO (16).

$$C = Q^{1/n} \cdot R^{(1-n)/n} \quad (16)$$

De acordo com os trabalhos de Koleva *et al.* (2008), Serdar *et al.* (2013) e Christensen (1994), a análise dos diagramas possibilita então a caracterização dos mecanismos que se desenvolvem tanto na matriz cimentícia (concreto ou argamassa), quanto na interface matriz/armadura. Esta caracterização é possível a partir da aproximação de alguns parâmetros do sistema, dentre os quais as resistências do eletrólito, de polarização e de transferências de carga, além das capacitâncias de dupla camada e interfacial (ou elemento de fase constante)

(KOLEVA, *et al.*, 2008-2; CHRISTENSEN, 1994; SERDAR, ZULJ, & BJEGOVIC, 2013; FORD, SHANE, & MASON, 1998). Estes parâmetros podem ser observados graficamente e obtidos em valores aproximados a partir da análise dos diagramas de Bode e Nyquist. Na FIGURA 3.7, foi proposta uma metodologia de análise nesta pesquisa baseada nos trabalhos dos referidos autores citados, em termos de um desenho esquemático que ilustra a análise matemática dos espectros de EIS (diagrama de Bode).

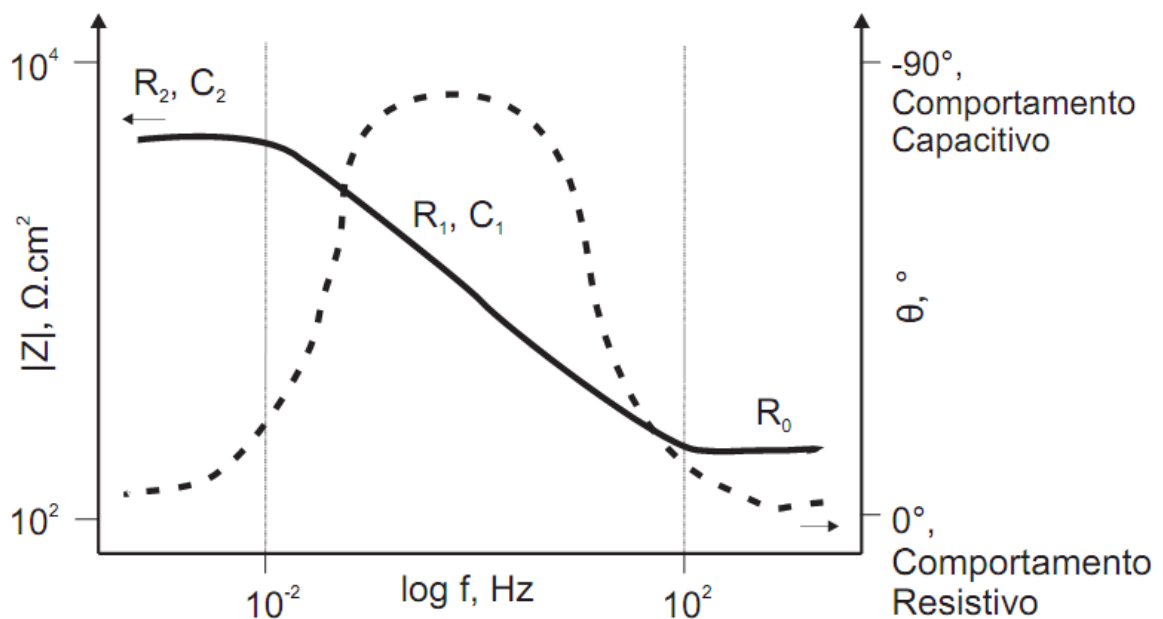


FIGURA 3.7. Desenho esquemático para representação da análise do diagrama de EIS (diagrama de Bode).

FONTE: O Autor, 2014.

Sobre os resultados obtidos pela técnica de EIS, ainda é possível o desenvolvimento de uma análise matemática com aproximação a um circuito elétrico equivalente para a obtenção dos parâmetros elétricos do material. Neste trabalho, esta análise foi realizada com base nas metodologias propostas nos trabalhos de Koleva, *et al.*, (2008-2) e Serdar, Zulj, & Bjegovic (2013) sendo para tal, utilizado o software ZView.

3.6 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO CONCRETO E DAS ARGAMASSAS APÓS A EXECUÇÃO DE ENSAIOS OU EXPOSIÇÃO A MEIOS AGRESSIVOS CONTENDO ÍONS CLORETO E SULFATO

Após a exposição das argamassas e dos concretos aos meios agressivos contendo íons cloreto e sulfato, os CP's foram cortados com o auxílio de uma serra diamantada, limpos e selecionados para a caracterização físico-química tanto da matriz cimentícia, quanto da armadura de aço carbono. As técnicas de caracterização aplicadas foram:

- análise morfológica e química elementar por SEM/EDS, em equipamento TESCAN, Modelo VEGA 3, sendo as amostras previamente recobertas com ouro.
- porosimetria BET, sendo utilizado o equipamento Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption com gás nitrogênio como adsorbato.
- difratometria de raios X (XRD) para a identificação das fases químicas presentes, sendo as amostras preparadas na forma de pó e analisadas em um equipamento de difração PANalytical EMPYREAN. O ensaio foi desenvolvido com radiação Cu-K α , de comprimento de onda λ de 1,54051 Å, varredura em 2θ entre 0° e 70°, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, passo de 0,001 s e velocidade de passo igual a 0,002 p.s⁻¹. Os compostos foram identificados por comparação no banco de dados do “International Centre for Diffraction Data (ICDD)”.
- espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em equipamento Bomem MB-100, sendo o espectro adquirido na faixa de 5000-400 cm⁻¹, com amostras preparadas em pastilhas de KBr.
- análise termogravimétrica (TGA), realizada em atmosfera inerte (N₂), para a faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em um analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter.

Na FIGURA 3.8 está apresentada a representação esquemática das técnicas utilizadas para a caracterização das argamassas e concretos, após o desenvolvimento dos envelhecimentos acelerados.

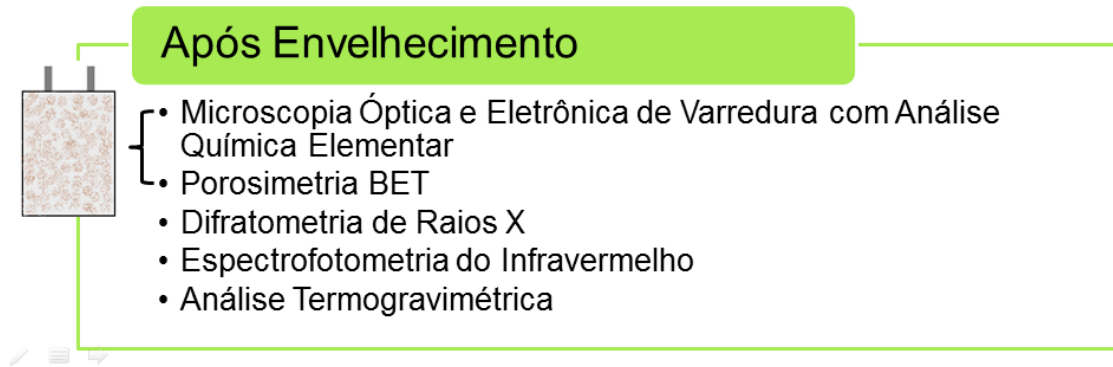


FIGURA 3.8. Representação esquemática das técnicas de caracterização utilizadas após o envelhecimento acelerado de argamassas e concretos.

FONTE: O Autor, 2014.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos e as avaliações feitas quanto ao desempenho dos materiais e produtos conformados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO E DOS AGREGADOS

Os resultados obtidos para a caracterização físico-química do cimento e dos agregados estão apresentados na TABELA 4.1 e na TABELA 4.2. O cimento utilizado apresentou propriedades em acordo com as recomendações normativas. Quanto aos agregados selecionados, foram verificadas algumas diferenças em relação à normatização. Para o parâmetro teor de argila em torrões, os resultados obtidos para o ABF foram 0,5% superiores aos limites de norma (NBR 7218:2010), o que se justifica em função de uma possível contaminação do agregado britado com, por exemplo, solo próximo à pedreira. Outra questão verificada, para todos os materiais em estudo, foi a reatividade álcali agregado. Todos os agregados apresentaram reatividade em meio alcalino, com expansão resultante final média (aos 30 dias) de até 0,2% (NBR 15577:2008). No entanto, como todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, a análise comparativa permaneceu válida.

Os resultados de caracterização química por XRF do cimento e agregados estão apresentados na TABELA 4.3. Os cimentos apresentaram resultados em acordo com o estabelecido pela normatização brasileira para cimento Portland composto, NBR 11578:1997.

Ambos os agregados apresentaram composição química predominante à base de dióxido de silício (SiO_2), porém com diferenças pontuais para os demais compostos, o que pode ser decorrente do processamento do agregado fino ou mesmo da heterogeneidade da pedreira.

O ABG apresentou uma concentração elevada de trióxido de enxofre (SO_3), da ordem de 5,2% e, de Fe_2O_3 , em torno de 20%. Então, considerando que todo este enxofre foi resultante da pirita (FeS_2), por cálculo estequiométrico obteve-se que a amostra AB possui um valor médio de 3,9% (%massa de FeS_2 /agregado) deste material em sua composição original. Para o ABF, verificou-se uma

concentração inferior para o mesmo composto de enxofre, da ordem de 0,3%. Isso reforça a hipótese de descontinuidade e de heterogeneidade dos agregados artificiais utilizados e seus possíveis impactos em avaliações bastante comuns do tipo falso-negativas na qualificação dos materiais para uso em concreto. Em meios cimentícios a presença de algumas rochas com concentrações mais elevadas de determinados compostos, como, por exemplo, a pirita, pode levar a reação pontual, conforme apresentado nas EQUAÇÕES (9) a (12), com a formação de cristais nos poros e espaços vazios, aumento de pressões internas no concreto endurecido, a fissuração e a ruptura da estrutura (OLIVEIRA, CAVALARO, & AGUADO, 2013; MATSCHEI, LOTHENBACH, & GLASSER, 2007).

A amostra AB foi caracterizada pelo ponto de vista das fases químicas predominantes por meio da técnica de XRD. Os resultados obtidos indicaram que a mesma é composta pelos minerais: quartzo (SiO_2), pirita (FeS_2), plagioclásio $((\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8)$ e anatásio (TiO_2).

TABELA 4.1. Resultados obtidos para a caracterização dos cimentos CP II-Z 32 e CP IV 32.
FONTE: O Autor, 2012.

Ensaio		CP II-Z 32	CP IV 32
Resíduo peneira, %	# 200	2,60	0,84
	# 325	8,80	3,47
Finura Blaine, cm^2g^{-1}		3790	4335
Expansão a frio, mm		0,0	0,45
Pasta de consistência normal, %		26,40	29,40
Massa específica, g.cm^{-3}		3,04	2,83
Tempo de pega	início	4h20	3h34
	fim	5h50	4h10
Resistência à compressão, MPa	3 dias	23,0	27,0
	7 dias	26,4	33,1
	28 dias	32,8	42,6
Perda ao fogo, %		0,21	3,25
Resíduo insolúvel, %		7,07	25,20

TABELA 4.2. Resultados obtidos para a caracterização dos agregados.
 FONTE: O Autor, 2013.

Propriedades	ABF	ABG
Módulo de finura	2,93	6,84
Dimensão máxima característica, mm	4,80	32
Cloretos solúveis, % em massa	< 0,005	--
Sulfatos solúveis, % em massa	0,05	--
Índice e volume de vazios	--	38,5
Massa específica, SSS, g.cm ⁻³	2,96	2,98
Massa unitária, g.cm ⁻³	1,76	1,86
Coeficiente de absorção de água, %	1,2	0,7
Teor de material pulverulento, %	16,9	2,5
Teor de argila em torrões, %	3,50	--
Teor de impurezas orgânicas, ppm	< 300	--
Reatividade álcali-agregado, expansão 30 dias, %	0,439	0,462

TABELA 4.3. Caracterização química dos materiais (cimento e agregados), por XRF
 FONTE: O Autor, 2012.

Materiais	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
CP II Z 32	54,8	21,5	0,2	4,7	5,4
CP IV 32	45,2	28,4	1,31	10,3	3,2
ABG	3,8	37,0	1,0	10,2	5,7
ABF	9,1	47,1	2,5	13	2,8

	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Outros (%)	Perda ao Fogo (%)
CP II Z 32	2,9	2,7	0,2	7,5	6,4
CP IV 32	3,7	2,4	--	2,2	3,2
ABG	22,7	5,2	3,2	11,2	7,2
ABF	18,3	0,3	3,2	3,7	0,8

Assim, no presente trabalho foram então desenvolvidos concretos e argamassas a partir de cimentos pozolânicos com propriedades em acordo com as recomendações normativas. Já, os agregados utilizados apresentaram contaminação parcial por trióxido de enxofre (em até 5,2%, em massa, para o ABG), proveniente da oxidação da fase mineralógica pirita, e reatividade relativa em meio cimentício, podendo proporcionar à formação de cristais de etringita e gipsita.

4.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DA ARGAMASSA

Os resultados de resistência mecânica à compressão axial estão apresentados no gráfico da FIGURA 4.1. Este parâmetro é um dos mais importantes e utilizados para a qualificação do concreto, pois representa a tensão máxima suportável pelo material, não armado, até a ruptura.

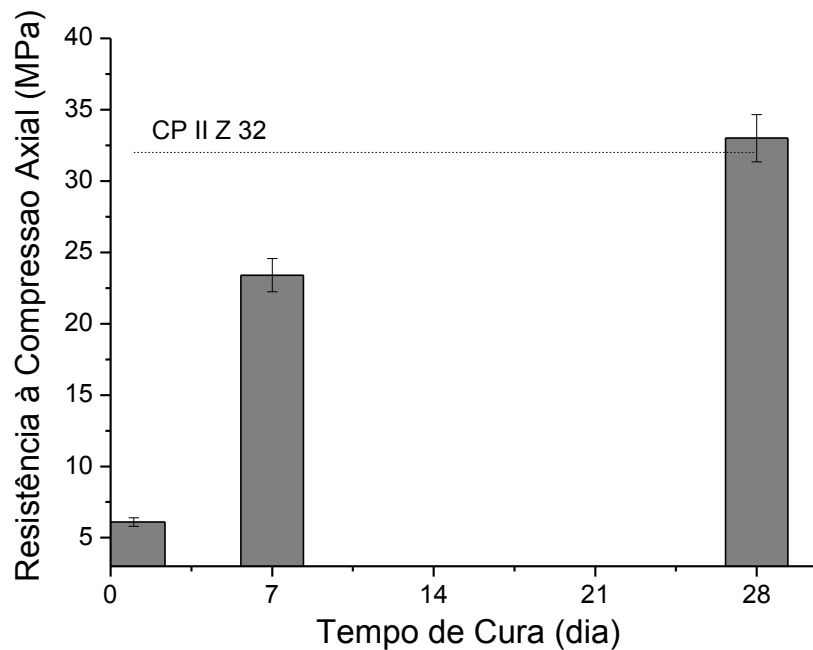


FIGURA 4.1. Gráfico da resistência mecânica à compressão axial das amostras de argamassa curadas em câmara úmida. A resistência mecânica do cimento utilizado está representada com a linha pontilhada.

FONTE: O Autor, 2013.

Os resultados de resistência mecânica à compressão axial dos CP's AB tenderam a um aumento com o tempo de cura, em decorrência dos processos de hidratação da matriz cimentícia. Aos 28 dias foram verificados valores de resistência mecânica à compressão axial até 3,25% superiores aos 32 MPa para o qual o cimento em utilização foi produzido (uma vez que se trata de argamassa, não foram encontradas normatizações que estabeleçam limites específicos quanto ao parâmetro em questão).

4.3 ESTUDO DO PROCESSO DE DETERIORAÇÃO DE ARGAMASSA EM MEIOS CONTENDO ÍONS CLORETO E SULFATO

A durabilidade relativa das argamassas expostas aos meios agressivos contendo íons cloreto e sulfato foi avaliada pela realização de caracterização eletroquímica ao longo dos envelhecimentos propostos. Em seguida, as amostras foram rompidas e caracterizadas pelos métodos físico-químicos, por técnicas como porosimetria, microscopia óptica, eletrônica de varredura e análise química elementar. Os resultados obtidos estão apresentados e discutidos nos itens subsequentes.

4.3.1 Variação Dimensional de Argamassa Exposta à Solução de Na_2SO_4

Os resultados obtidos para a variação dimensional da argamassa pela exposição à solução de sulfato estão apresentados no gráfico da FIGURA 4.2. Para todas as amostras estudadas, foi verificado um processo de retração, evidenciado pela variação dimensional percentual negativa. Esta diminuição volumétrica dos CP's pode ser consequência da elevada relação água/cimento ($a/c=0,6$) sugerida pela norma para o preparo das argamassas, a qual pode promover uma maior formação de poros e vazios na pasta de cimento. Ainda, de acordo com o levantado por Hime & Mather (1999) e discutido por Famy & Taylor (2001), apesar de estas reações estarem atreladas à expansão volumétrica da argamassa, em termos estequiométricos, analisando-se as EQUAÇÕES (9) a (12), pode ser verificada uma contração em volume de, aproximadamente, 7% quando todas as fases com sulfato estão formadas, em consequência da recombinação da água livre para a formação de cristais.

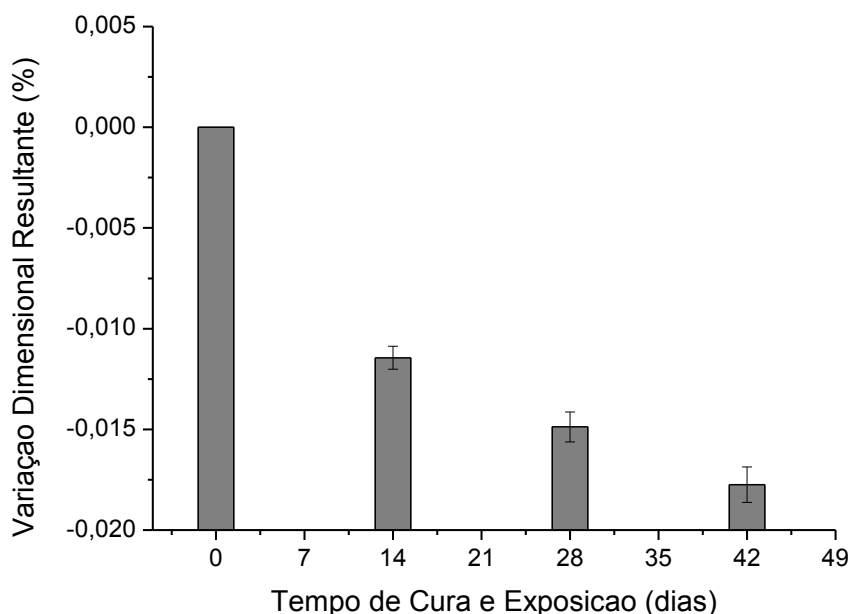


FIGURA 4.2. Gráfico da variação dimensional resultante de barras de argamassa expostas à solução de Na_2SO_4 .
FONTE: O Autor, 2013

Paralelamente à verificação da variação dimensional relativa, os CP's foram também avaliados visualmente quanto às alterações superficiais decorrentes do ensaio realizado. Na FIGURA 4.3 estão apresentados os registros fotográficos dos CP's estudados antes e após o envelhecimento acelerado. Conforme foi possível observar, em nenhuma das composições foram visualizadas trincas e/ou fissuras. Porém, sobre as amostras AB expostas à solução de Na_2SO_4 , observou-se a formação de eflorescência esbranquiçada, conforme apresentado na FIGURA 4.3 (b). Este tipo de formação pode ser decorrente das reações superficiais que ocorrem entre os hidratos do cimento e os compostos a base de sulfato, seja da solução, do agregado ou do equilíbrio entre ambos. Esta eflorescência representa a formação de cristais de etringita, monossulfato e gipsita que ocorre nas regiões de maior disponibilidade de enxofre e água, no caso, a superfície do CP. A formação identificada é uma típica manifestação patológica por sulfato e é comumente verificada em grandes obras da engenharia que apresentam estes tipos de problemas de durabilidade de concreto (MONTEIRO & KURTIS, 2002; SCRIVENER & YOUNG, 1995).

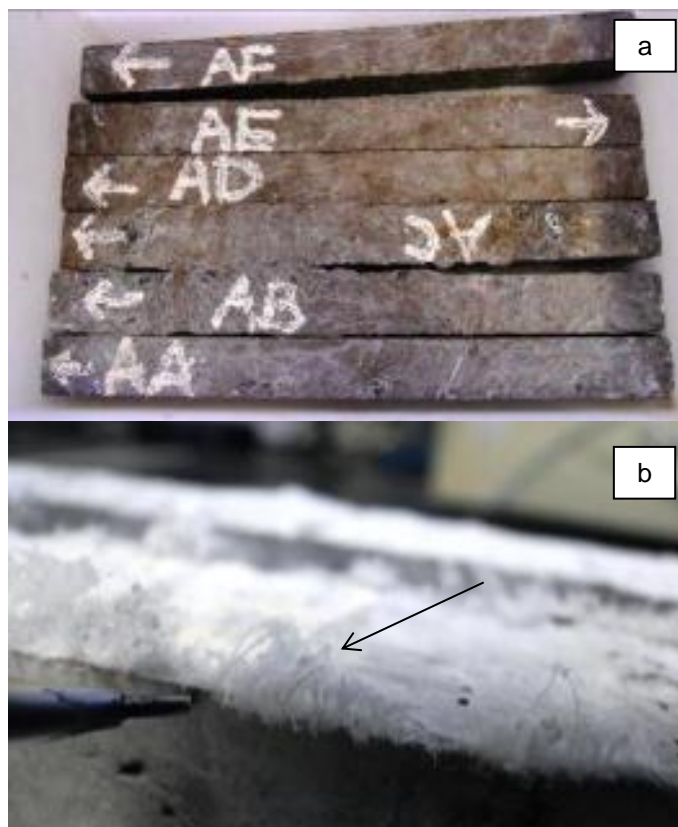


FIGURA 4.3. Fotografias dos CP's de argamassa preparados para o ensaio de variação dimensional, antes (a) e após (b) o envelhecimento acelerado.

FONTE: O Autor, 2013

De modo a constatar a ocorrência de reação entre os hidratos e o sulfato nas áreas internas ou superficiais dos CP's avaliados quanto à variação dimensional, foi realizada a caracterização das amostras por SEM com EDS. A partir das micrografias da FIGURA 4.4 e da análise de elementos do resultado de EDS obtido, apresentado na FIGURA 4.5, notou-se que a formação de cristais contendo enxofre em sua composição química foi verificada apenas na região superficial das barras expostas ao SO_4^{2-} (indicação na FIGURA 4.4 (b)).

De acordo com Collepardi (2003), o íon SO_4^{2-} possui difusividade comprometida em função do tamanho de sua molécula, dificultando o seu acesso às regiões internas das barras de argamassa. Desta forma, a reação principal ocorreu superficialmente, com a formação de cristais, os quais provavelmente bloquearam os poros comunicantes e as microfissuras, dificultando a penetração da solução iônica para o seu interior, o que impactou na variação dimensional menos significativa.

Ainda, nas micrografias obtidas (FIGURA 4.4 (b)), destacou-se a formação principal de compostos de enxofre na interface agregado miúdo e pasta de cimento, decorrentes da contaminação interna da argamassa, o que novamente evidenciou a reatividade dos materiais utilizados. Tanto para a área interna, quanto e

principalmente para a superficial, a predominância de compostos cristalinos formados em AB foi da fase etringita, justificada novamente devido à disponibilidade de água e sulfato para as reações explicitadas nas EQUAÇÕES (9) a (12).

Pela técnica de EDS, de acordo com o gráfico apresentado na FIGURA 4.5, somente foi verificada a formação de cristais de enxofre para as amostras AB expostas à Na_2SO_4 . Para as demais, não foi verificada a presença deste elemento.

No ensaio normativo de variação dimensional dos CP's de argamassa foi verificada então apenas a retração das barras em estudo, não sendo comprovada a problemática decorrente da reatividade de parte dos agregados, nem a influência da solução agressiva sem a utilização de técnicas de maior detalhamento, como o SEM com EDS.

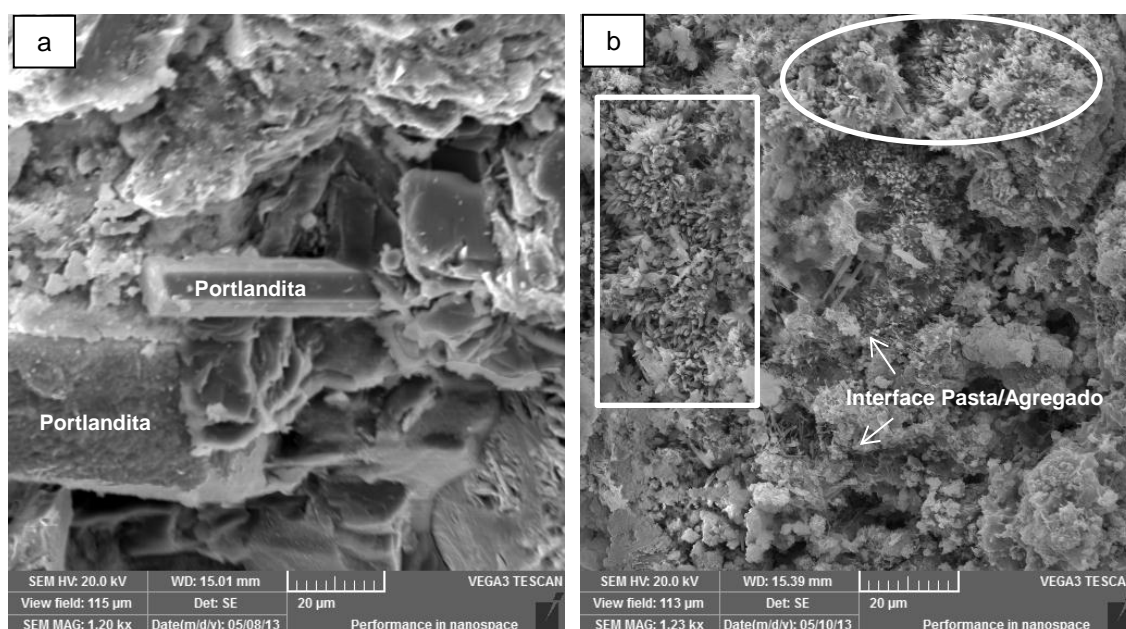


FIGURA 4.4. Micrografias obtidas por SEM dos CP's de argamassa preparados com AB e envelhecidos em solução de Na_2SO_4 , sendo o interior (a) e a superfície ou eflorescência (b), com ampliações de 1200 vezes.

FONTE: O Autor, 2013

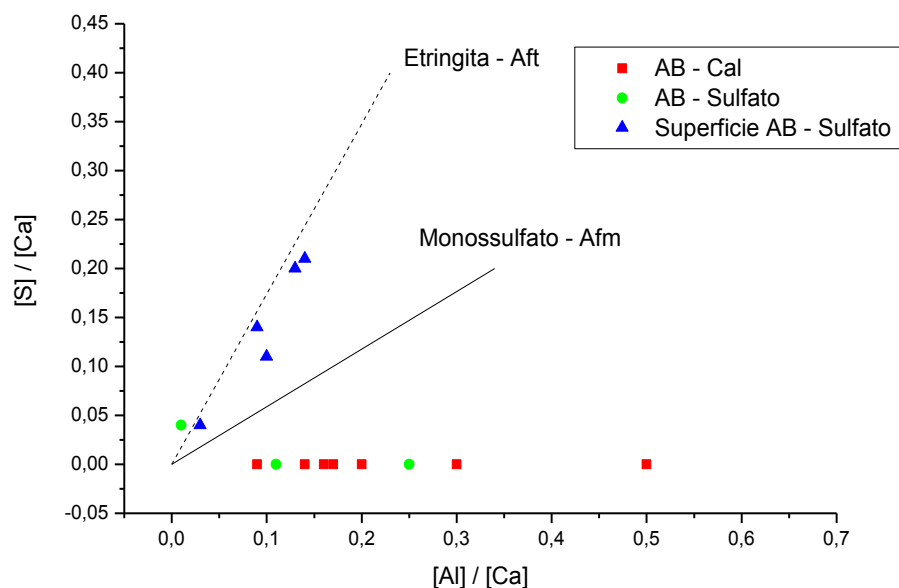


FIGURA 4.5. Gráfico da análise química elementar obtida por EDS com estudo de razões atômicas posterior para verificação da formação de subprodutos da reação com sulfato para caracterização das amostras rompidas resultantes do ensaio de variação dimensional mantidas em solução de cal e de sulfato.

FONTE: O Autor, 2013.

4.3.2 Voltametria Cíclica do sistema argamassa/armadura

Os resultados obtidos para a voltametria cíclica das argamassas, após a exposição por 322 dias em câmaras de névoa salina (5% NaCl) e de dióxido de enxofre (2% SO₂), comparativamente ao meio padrão (dessecador), estão apresentados na FIGURA 4.6.

Conforme pode ser verificado na FIGURA 4.6, as curvas obtidas para as argamassas não apresentaram os picos bem definidos característicos do processo de oxirredução do aço carbono. De acordo com Andrade *et al.* (2001), esta ausência de definição, em materiais cimentícios, pode ser decorrente da elevada espessura da camada de óxido formada na superfície do metal, a qual deve ser entre 5 e 10 µm. Apesar disso, a análise dos resultados apresentados na FIGURA 4.6 indicou, para todos os CPs, a presença de uma região de densidade de corrente constante (no caso do envelhecimento em câmara de névoa salina), que pode ser correlacionada ao processo de passivação da barra, com a formação de um óxido protetor sobre o aço carbono. A elevação da densidade de corrente subsequente, observada em regiões de potencial catódico para os três meios, mas melhor evidenciada na argamassa exposta aos íons cloreto, ocasionou o rompimento do

filme passivo e o início do processo de dissolução/corrosão nos sistemas. Na TABELA 4.4 estão apresentados os valores de potencial para cada um dos sistemas, obtidos pela análise das curvas de voltametria cíclica.

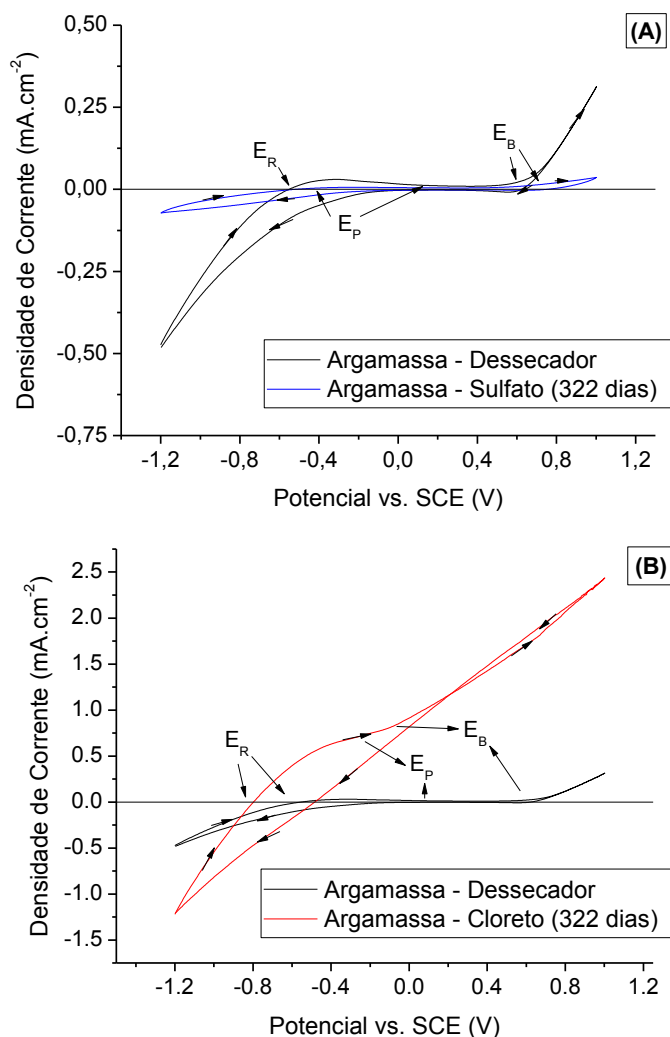


FIGURA 4.6. Voltametria cíclica (CV) da argamassa armada, realizadas após 322 dias de exposição em dessecador e em câmara de sulfato (2% SO₂) (a) e em dessecador e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (b), relativas ao eletrodo de calomelano saturado.

FONTE: O Autor, 2014.

TABELA 4.4. Potenciais de repouso (E_R), passivação (E_P) e breakdown (E_B) das argamassas mantidas em dessecador e expostas, por 322 dias, em câmara de sulfato (2% SO₂) de névoa salina (5% NaCl).

FONTE: O Autor, 2014.

Meio de Exposição	E_R (mV)	E_P (mV)	E_B (mV)
Dessecador	-550	+267	+438
Câmara de Dióxido de Enxofre (2% SO ₂)	-520	-499	+633
Câmara de Névoa Salina (5% NaCl)	-799	-225	-108

Para o meio padrão de referência (argamassas mantidas em dessecador), nos resultados obtidos e apresentados na FIGURA 4.6 (a e b) e na TABELA 4.4 foi observada a presença de uma região na qual a densidade de corrente se manteve constante, iniciada aproximadamente no potencial de +267 mV. Esta região de corrente constante está relacionada ao processo de passivação do aço, com a formação de um filme de óxido de ferro sobre a armadura. Para potenciais superiores a +438 mV, o aumento da densidade de corrente pode estar relacionado ao rompimento da camada passiva de óxido (fenômeno do “breakdown”), no qual foi verificado o início do processo de dissolução/corrosão da barra.

Para as argamassas expostas em câmara de dióxido de enxofre (2% SO₂), a partir dos resultados obtidos e apresentados na FIGURA 4.6 (a) e na TABELA 4.4, inferiu-se sobre a ocorrência de um comportamento similar aquele verificado para os CP's mantidos em dessecador. Novamente, houve uma região na qual a densidade de corrente manteve-se constante, a qual deve estar relacionada à passivação da armadura. Essa região de densidade de corrente constante estendeu-se entre os potenciais de -499 mV e +633 mV. A partir deste último, foi verificado um aumento da densidade de corrente, o qual pode estar relacionado ao rompimento do óxido e o início do processo de dissolução/corrosão. Comparativamente à argamassa mantida em dessecador, foi possível verificar que a densidade de corrente se manteve constante por um intervalo de potenciais superior (em 961 mV), e que na região de “breakdown”, a densidade de corrente foi inferior, em cerca de 80%, ambos para o CP exposto aos íons sulfato. O potencial de repouso verificado (quando a densidade de corrente se aproxima de zero), que é análogo ao potencial de corrosão (ou OCP), foi similar para ambos os sistemas (sulfato e dessecador), conforme apresentado na TABELA 4.4.

Os resultados obtidos pela CV para as argamassas expostas aos íons sulfato, comparativamente aos CPs mantidos em dessecador (FIGURA 4.6 (a)), indicaram, então, uma maior estabilidade do primeiro sistema, com menor susceptibilidade à ocorrência de corrosão nestas barras de aço. Apesar do envelhecimento acelerado desenvolvido, essa ausência de indícios de processo corrosivo na CV pode ser justificada em função do tamanho e da reatividade do íon sulfato em materiais cimentícios. Quando comparado a íons menores, como o íon cloreto, o SO₄²⁻ possui menor mobilidade, o que dificulta a sua permeação através da pasta até atingir a barra (dependendo do recobrimento), o que pode levar à

ocorrência de processos corrosivos de forma mais lenta. Ainda, o íon sulfato apresenta elevada reatividade em meio cimentício, proporcionando a ocorrência de reações no interior dos poros do material, com formação de subprodutos, predominando, então, a sua forma quimicamente combinado em detrimento do íon livre (OLIVEIRA, CAVALARO, & AGUADO, 2013).

Para a argamassa exposta em câmara de névoa salina (5% NaCl), conforme verificado na FIGURA 4.6 (b) e na TABELA 4.4, houve uma completa alteração do perfil da curva voltamétrica, quando comparada à obtida para o CP mantido em dessecador. Apesar da observação de uma pequena região de densidade de corrente constante, característica do processo de passivação da barra de aço carbono, o comportamento predominante da curva foi do ascendente, sendo verificados valores até 10 vezes superiores àqueles obtidos para o padrão de referência (dessecador). Este aumento da densidade de corrente é característico do processo corrosivo. Ainda, para a argamassa exposta à névoa salina foi verificada a histerese do voltamograma, observada para a região de potenciais superiores a 200 mV, o que pode estar relacionado ao processo de corrosão ativa da armadura (CABRINI, LORENZI, & PASTORE, 2014; DEYAB & KEERA, 2012). A alteração do comportamento foi evidenciada, também, com a modificação do potencial de repouso para valores mais anódicos (cerca de -250 mV de variação), o que é indicativo da probabilidade de corrosão do sistema (ANDRADE, KEDDAM, NÓVOA, PÉREZ, RANGEL, & TAKENOUTI, 2001; ASTM, 2009).

Assim verificou-se, pela análise dos voltamogramas da FIGURA 4.6 (b), que o íon cloreto apresentou maior mobilidade na pasta de cimento, quando comparado ao íon sulfato (FIGURA 4.6 (a)). Isso foi evidenciado com a caracterização do processo corrosivo nas argamassas armadas expostas em câmara de névoa salina, o que não foi identificado no envelhecimento realizado em meio contendo íons sulfato.

4.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do sistema argamassa/armadura

Os resultados obtidos para a caracterização da argamassa por EIS foram analisados individualmente, em termos do tipo de envelhecimento desenvolvido, e comparativamente entre as amostras, pela análise e interpretação dos diagramas de

Bode. Os diagramas de Nyquist de cada um dos sistemas eletroquímicos também foram obtidos e foram apresentados no Apêndice 1.

De modo a verificar a magnitude, em termos de valores absolutos, de cada uma das propriedades interpretadas a partir dos dados da caracterização por EIS, as curvas foram analisadas matematicamente, com o ajuste de circuitos elétricos equivalentes. Os resultados deste estudo foram analisados com base nas pesquisas desenvolvidas por Serdar *et al.* (2013) e foram apresentados no Apêndice 2.

Após 300 dias de exposição a íons cloreto e sulfato, parte das amostras foi rompida para a análise da argamassa e da armadura, pelas técnicas de OM, SEM e porosimetria BET, de forma confirmatória aos processos verificados pelas técnicas não destrutivas.

4.3.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da Argamassa Padrão de Referência

Os resultados obtidos para a EIS da argamassa armada curada em câmara úmida até 28 dias e mantida em dessecador por 322 dias estão apresentados nos diagramas de Bode da FIGURA 4.7.

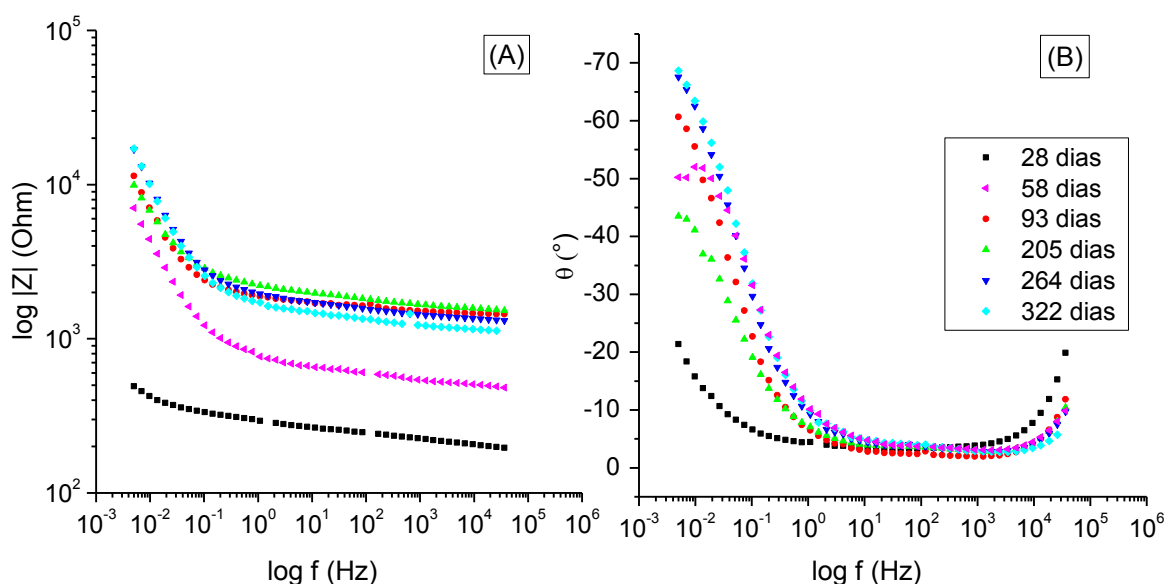


FIGURA 4.7. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de argamassa armada, curada em câmara úmida até os 28 dias e mantida em dessecador por 322 dias, como padrão de referência. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado.

FONTE: O Autor, 2013.

Conforme pode ser verificado no diagrama de Bode (FIGURA 4.7 (A)), para a região de alta frequência (acima de 10^2 Hz) a resistência média da argamassa (R_0) aumentou em torno de uma ordem de grandeza do início do processo até a idade de 91 dias (aproximadamente). Este aumento de R_0 pode representar a melhora das propriedades da matriz cimentícia ao longo de sua cura, decorrente das reações de formação dos hidratos, os quais preenchem os vazios e os poros, proporcionando o isolamento e a consequente proteção da armadura. De acordo com Serdar *et al.* (2013), este processo pode ocorrer durante um período de até quatro meses após a moldagem do CP, mesmo em condições de envelhecimento acelerado. Após esta idade de 91 dias, as propriedades do material foram mantidas constantes. Os resultados obtidos corroboraram com aqueles apresentados por Serdar *et al.* (2013).

Para a região de frequências intermediárias (10^2 a 10^{-2} Hz), na qual o ângulo de fase apresenta uma curva ascendente de inclinação -1 (FIGURA 4.7 (B)), foi possível verificar o comportamento capacitivo da dupla camada barra/argamassa. Novamente, a cura da matriz foi evidenciada até a idade de 91 dias, com o pequeno aumento da resistência da interface entre a pasta de cimento e o filme passivo sobre a armadura, R_1 , e diminuição de uma ordem de grandeza da capacitância de dupla camada associada (C_1). De forma similar à análise realizada para a região de altas frequências, R_1 e C_1 também tenderam à estabilização após a idade de 91 dias. Esta diminuição é consequência da formação de um filme passivo na superfície da armadura, induzido devido ao pH da matriz cimentícia (aproximadamente 12), o qual tende a proteger o material do processo corrosivo (ANDRADE *et al.*, 2011). Com o avanço dos estudos, a análise da curva do ângulo de fase em relação à frequência para as idades mais avançadas (acima de 200 dias) revelou o aumento da tendência ao comportamento capacitivo, devido à evolução deste parâmetro para valores da ordem de -45° (aos 205 dias) para -70° (a partir de 264 dias), o que reflete, novamente, a formação e o crescimento do filme passivo de óxido de ferro (SERDAR, ZULJ, & BJEGOVIC, 2013; CASTELA *et al.*, 2013).

Finalmente, para a região de baixas frequências (inferior a 10^{-2} Hz), na qual são verificados os processos de transferência de carga entre a barra e a matriz (FIGURA 4.7 (A)), novamente foi constatado o aumento da resistência à transferência de carga, R_2 , em até três ordens de grandeza, e a diminuição da capacitância associada (C_2), principalmente, no período inicial, entre as idades de 28 e 91 dias (com constância das propriedades elétricas do material até o final do

estudo desenvolvido). De acordo com os trabalhos de Christensen (1994), Ford *et al.* (1998) e Serdar *et al.* (2013), as propriedades verificadas para esta região podem ser relacionadas aos processos corrosivos que tendem a se desenvolver na barra de aço, sendo o aumento da R_2 e da diminuição da capacitância associados a um aumento da resistência à corrosão. Assim, os resultados verificados para a região corroboraram com os demais (regiões de frequências altas e intermediárias), uma vez que a obtenção de uma argamassa de alta resistência elétrica, bem como a formação de um filme de óxido de ferro compacto sobre a armadura tende a contribuir com a proteção do metal, evitando a deterioração da estrutura.

Assim, para a argamassa de referência (mantida em dessecador), pela técnica de EIS foi possível caracterizar o processo de cura da matriz cimentícia e a sua estabilização aos 91 dias. Este processo foi identificado com o aumento das resistências da matriz (R_0), da interface com o filme passivo (R_1) e de transferência de carga da armadura (R_2). Este aumento das resistências deve ser decorrente da formação de hidratos do processo de cura, os quais levam à obtenção de uma pasta de cimento de microestrutura mais homogênea, com menos poros e vazios.

4.3.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da Argamassa Exposta a Meio Agressivo contendo Íons Cloreto

Os resultados obtidos para a EIS da argamassa armada curada em câmara úmida por 28 dias e mantida em câmara de névoa salina (5% NaCl) até 264 dias estão apresentados no diagrama de Bode da FIGURA 4.8.

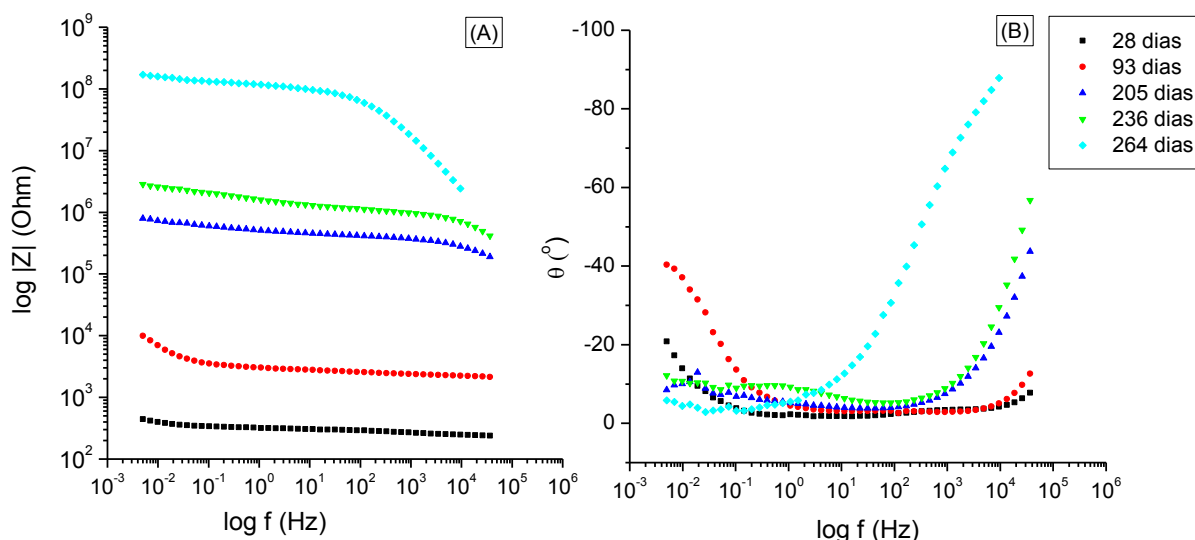


FIGURA 4.8. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de argamassa armada, curada em câmara úmida até os 28 dias e mantida em câmara de névoa salina (5% NaCl) por 264 dias. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado.
FONTE: O Autor, 2013.

Conforme pode ser observado nos espectros obtidos, verificou-se um comportamento das curvas bastante semelhante ao padrão de referência para idades inferiores aos 93 dias. A resistência da argamassa (FIGURA 4.8 (A)), verificada na região de alta frequência (acima de 10^2 Hz), tendeu ao aumento médio de uma ordem de grandeza, o que novamente pode estar relacionado aos processos de hidratação dos componentes da matriz cimentícia, os quais tendem a diminuir a porosidade do material durante até 4 meses após a moldagem, mesmo em condições de envelhecimento acelerado (ANDRADE *et al.* 2001; SERDAR, ZULJ, & BJEGOVIC, 2013). Após a idade de 91 dias, a resistência da argamassa continuou aumentando de forma mais acentuada que o padrão de referência. Este comportamento pode estar relacionado à concentração da solução no interior dos poros e da formação de sais de Friedel (produto decorrente da interação química dos íons cloreto com os hidratos do cimento), que tendem a acumular-se nos vazios, promovendo a diminuição dos caminhos preferenciais de passagem de corrente (CASTELA, 2013; KOLEVA *et al.*, 2008-2; SERDAR, ZULJ, & BJEGOVIC, 2013). Aos 264 dias a resistência elétrica da argamassa apresentou uma redução acentuada (melhor verificada no diagrama de Nyquist, apresentado no Apêndice 1), o que representou um perfil característico de processos corrosivos avançados, com deterioração da matriz cimentícia (ANGST *et al.* 2011; CASTELA, 2013; ISMAIL &

OHTSU, 2006; FORD, SHANE, & MASON, 1998; KOLEVA, *et al.*, 2008-2; SERDAR, ZULJ, & BJEGOVIC, 2013).

A dupla camada barra de aço/argamassa pôde ser analisada na região de frequências intermediárias (10^2 a 10^{-2} Hz) e tendeu a apresentar um comportamento resistivo (FIGURA 4.8 (B)), com o aumento expressivo da resistência elétrica atribuída à camada passiva de óxido de ferro ou aos produtos de corrosão formados (R_1), e a diminuição da capacitância interfacial (C_2) (FIGURA 4.8 (A)). Este aumento de resistência e diminuição da capacitância foi especificamente verificado a partir da idade de 205 dias, quando a R_1 aumentou em duas ordens de grandeza e a C_1 diminuiu da ordem em até três vezes. Estes resultados podem estar relacionados à formação e à deposição dos óxidos e de produtos de corrosão na interface barra/armadura, os quais tendem a promover o fechamento dos poros e vazios, levando ao aumento da resistência e à consequente diminuição da capacitância (KOLEVA, *et al.*, 2008-2; SERDAR, ZULJ, & BJEGOVIC, 2013).

Para a região de baixas frequências (inferior a 10^{-2} Hz), na qual são verificados os processos de transferência de carga entre a barra e a matriz e é avaliada a resistência a corrosão do material (FIGURA 4.8 (A)), de forma análoga ao padrão de referência, foi verificado o aumento da resistência R_2 da ordem de em duas ordens de grandeza e a diminuição da capacitância associada, mesmo após a exposição à névoa salina com 5% NaCl por 5.500 h. Apesar disso, a análise do ângulo de fase (FIGURA 4.8 (B)) revelou uma tendência à diminuição do comportamento capacitivo da região, com a variação do parâmetro da ordem de -40° para cerca de -10° . O aumento da resistência R_2 está normalmente relacionado à maior proteção da barra aos processos corrosivos. A deposição de sais de Friedel na matriz cimentícia bem como a formação acentuada de produtos de corrosão pode elevar a resistência elétrica do conjunto, dificultando a verificação dos mecanismos em desenvolvimento apenas a partir da análise destes parâmetros (R_2 e C_2). A predominância do comportamento resistivo, diferentemente do padrão de referência, indica a ocorrência de mecanismos de cinética lenta, provavelmente relacionados ao ataque e à dissolução do óxido de ferro da camada passiva, com deposição de subprodutos no interior dos poros do material.

Ainda, sobre o envelhecimento em névoa salina, analisando os perfis em seu espectro completo, foi possível verificar uma alteração da curva do ângulo de fase (FIGURA 4.8 (B)), iniciada para a idade de 205 dias e intensificada aos 264

dias. Nestas curvas, foi verificada uma diminuição da região de patamar do ângulo 0° , com a tendência ao comportamento capacitivo evidenciado inicialmente a partir da frequência de 10^4 Hz variando para 10^3 Hz (205 dias) e 10^1 Hz (264 dias). Estas alterações do perfil do ângulo de fase podem ser correlacionadas ao processo de corrosão do aço, associadas à dissolução dos óxidos passivos formados sobre a armadura (CASTELA, 2013; ISMAIL & OHTSU, 2006). O resultado obtido para EIS após 264 dias de exposição corroborou com aqueles obtidos pela técnica de CV.

Assim, a deterioração incipiente do sistema eletroquímico, pela exposição a íons cloreto, pela técnica de EIS, foi principalmente evidenciada na região de frequências intermediárias. Nesta região, pelo diagrama do ângulo de fase (FIGURA 4.8 (B)) foi verificada a tendência ao comportamento resistivo do material, decorrente da dissolução do óxido passivo da armadura e da formação e deposição de produtos de corrosão nos poros e vazios da interface com a pasta.

4.3.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da Argamassa Exposta a Meio Agressivo contendo Íons Sulfato

Os resultados obtidos para a EIS da argamassa armada curada em câmara úmida por 28 dias e mantida em câmara de sulfato (2% SO_2) até 322 dias estão apresentados no diagrama de Bode da FIGURA 4.9.

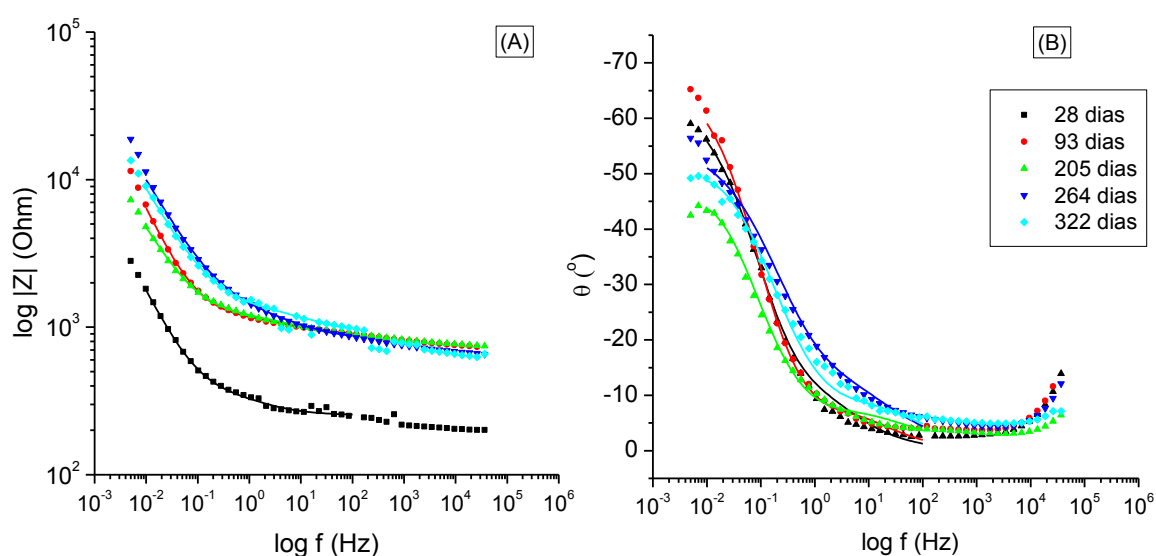


FIGURA 4.9. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de argamassa armada, curada em câmara úmida até os 28 dias e mantida em câmara de SO_2 (2%) por 322 dias. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado.

FONTE: O Autor, 2013.

Conforme pode ser verificado na FIGURA 4.9 (A), para a região de altas frequências (acima de 10^2 Hz) na qual é possível obter os parâmetros da argamassa, foi observada a manutenção da propriedade de resistência R_0 . Este valor, cerca da metade do obtido para o padrão de referência em idades superiores aos 91 dias, pode representar a deficiência de desenvolvimento de cura da matriz cimentícia, a qual pode ocorrer em função do desequilíbrio das reações promovido pela presença de compostos de enxofre. Estes compostos tendem a propiciar a formação de gipsita, etringita e de monossulfato com predominância aos hidratos de cimento, levando à descalcificação do material. Apesar destes compostos promoverem o efeito “filler”, de forma análoga ao sal de Friedel, apresentam característica cristalina (e, conseqüentemente, condutiva) e expansiva, com possível microfissuração da matriz, impedindo o aumento da resistência da argamassa devido ao processo de cura.

Para a região de frequências intermediárias (10^2 a 10^{-2} Hz), de forma semelhante ao padrão de referência, foi verificado o comportamento capacitivo da dupla camada armadura e argamassa (FIGURA 4.9 (B)), uma vez que o perfil do ângulo de fase apresentou uma curva ascendente de inclinação -1. A resistência do filme passivo (R_1) apresentou valores constantes e a capacitância associada (C_1) também teve sua magnitude mantida ao longo do envelhecimento executado. Novamente, isso pode indicar a formação de um filme passivo sobre o metal, devido à exposição deste ao pH básico da argamassa. Neste estudo, apesar da exposição a agentes agressivos, até a idade de 300 dias não houve indícios da formação de produtos de corrosão, decorrentes do processo de deterioração ativa. Isso se justificou em função do tamanho do íon sulfato, quando comparado ao cloreto, o que diminui a mobilidade do mesmo através do material, levando à ocorrência de processos corrosivos de forma mais lenta (OLIVEIRA, CAVALARO, & AGUADO, 2013); à diferença dos mecanismos de corrosão desenvolvidos quando da exposição do aço carbono ao SO_4^{2-} (quando comparado ao Cl^-), com ruptura do filme passivo pela diminuição do pH do meio e a formação de compostos ácidos, de forma similar aos processos de carbonatação (OLIVEIRA, CAVALARO, & AGUADO, 2013; TÜRKMEN I, 2003); e à reatividade do íon sulfato em meio cimentício, que leva à formação de subprodutos de forma mais acentuada do que a difusão do

mesmo de forma livre (o qual tende a desacelerar a corrosão) (OLIVEIRA, CAVALARO, & AGUADO, 2013).

Na região de baixas frequências (inferior a 10^{-2} Hz) foi verificado um comportamento predominantemente capacitivo para idades inferiores há 91 dias, com aumento da resistência R_2 em uma ordem de grandeza, leve diminuição da capacitância associada (FIGURA 4.9 (A)) e manutenção do ângulo de fase em valores superiores a -60° (FIGURA 4.9 (B)). De forma análoga ao padrão de referência, estes resultados podem representar a proteção da armadura aos processos corrosivos, com a formação de uma camada de óxido passiva na superfície do metal, bem como ao desenvolvimento da cura da matriz cimentícia, deficiente, em meio de sulfato. Após esta idade, houve a diminuição da resistência R_2 e a predominância do comportamento capacitivo, com diminuição do ângulo de fase para cerca de -45° , podendo indicar a ocorrência de processos difusionais. A observação do comportamento destes parâmetros do sistema ao longo do envelhecimento levou à suspeita da susceptibilidade da armadura, pela provável microfissuração da matriz, aliada à diminuição do pH da mesma devido à exposição aos íons sulfato. A partir dos resultados eletroquímicos obtidos, não foi possível afirmar a ocorrência de corrosão ativa da armadura até o presente momento. Novamente, os resultados obtidos pela EIS da argamassa exposta a íons sulfato, após 322 dias de exposição, corroboraram com aqueles obtidos pela técnica de CV.

Assim, a análise do ataque por sulfato à argamassa pela técnica de EIS foi caracterizado de forma incipiente na região de frequências elevadas, com a redução da resistência elétrica da matriz (FIGURA 4.9 (A)). Ainda, foi possível destacar os processos decorrentes da deterioração na região de frequências intermediárias e baixas, com a diminuição do ângulo de fase para -45° (o que pode indicar a ocorrência de processos difusionais) e a predominância do comportamento capacitivo (FIGURA 4.9 (B)). Ambos estes resultados podem estar relacionados à microfissuração da matriz, decorrente da formação de produtos da reação com íons sulfato, como a etringita, a gipsita e o monossulfato.

4.3.4 Comparação dos Processos de Deterioração de Argamassa nos Meios contendo Íons Cloreto e Sulfato com Caracterização da Matriz Cimentícia

Comparando os resultados obtidos para os envelhecimentos em névoa salina e sulfato foi possível verificar um comportamento inicial semelhante, até os 91 dias, com aumento da resistência da argamassa (R_{SOL} ou R_0) em função dos processos de cura. Este aumento de resistência ocorreu de forma mais eficiente em meio de cloreto, uma vez que este íon tende a acelerar os processos de cura do cimento pela sua reação com os Ca(OH)_2 disponíveis na pasta (CASTELA, 2013; KOLEVA, *et al.*, 2008-2). Após esta idade houve o aumento acentuado da resistência da solução (R_{SOL} ou R_0) ainda em câmara com 5% NaCl, até os 236 dias decorrente da possível formação e acúmulo do sal de Friedel no interior dos poros, seguido de queda deste parâmetro, aos 264 dias, em função da deterioração da matriz decorrente do início do processo de corrosão ativa. Para a exposição a SO_4^{2-} , o parâmetro R_{SOL} manteve-se constante após os 91 dias, em valores inclusive inferiores aos obtidos para o padrão de referência. Isso representa a formação de compostos cristalinos do tipo etringita, monossulfato e gipsita e consequente microfissuração da matriz, em competição à cura do material cimentício. Esta observação pôde ser comprovada a partir da realização de testes complementares à argamassa, como porosimetria e análise morfológica e de elementos por SEM/EDS.

Para o ensaio de porosimetria BET, em acordo com os resultados apresentados na TABELA 4.5, o destaque verificado foi a diminuição do volume de poros para a pasta de cimento exposta ao dióxido de enxofre. Isso ocorreu, possivelmente, devido à formação e ao acúmulo, nos poros, de subprodutos da reação dos hidratos com os íons sulfato (como etringita, gipsita e monossulfato). Estes subprodutos formados foram verificados por SEM/EDS, conforme apresentado na FIGURA 4.10 e na FIGURA 4.11. Nestas imagens pode ser visualizada a ocorrência de microtrincas e de cristais com composição química similar à gipsita e ao monossulfato (para o envelhecimento em câmara de SO_2) (ATAHAN & DIKME, 2011); e placas com concentração elevada dos elementos cloro e alumínio (para névoa salina), semelhantes ao relatado por Talero (2012) como sais de Friedel.

TABELA 4.5. Resultados de porosimetria para as regiões de argamassa e formação de óxido obtidos pela técnica de BET para os diferentes tipos de envelhecimento acelerado.

FONTE: O Autor, 2014.

Meio de Exposição	Volume de Poros (cm ³ .g ⁻¹)	
	Amostra Coletada de Região Superficial do CP de Argamassa	Amostra Coletada de Região Interna (próxima da barra) do CP de Argamassa
Dessecador	0,020	0,041
Câmara de Névoa Salina (5% NaCl)	0,025	0,050
Câmara de Dióxido de Enxofre (2% SO ₂)	0,006	0,014

Para a região de frequências intermediárias, no estudo eletroquímico do envelhecimento em cloreto foi verificada uma possível formação de produtos óxidos de corrosão a partir da idade de 205 dias, pelo aumento significativo da resistência de polarização R_1 , diminuição da capacitância de dupla camada C_1 e alteração do perfil do ângulo de fase. Este aumento da resistência de polarização e de diminuição da capacitância de dupla camada também ocorreu para as amostras de padrão de referência e expostas a sulfato, porém, de forma menos acentuada, possivelmente relacionada à formação de uma camada de óxido passiva na superfície da barra de aço. De acordo com os resultados apresentados na TABELA 4.5, para todos os estudos houve um aumento da área superficial para a região interna do CP, se comparado à externa, relacionado à própria interface da argamassa com a barra de aço. Exceto para o envelhecimento em névoa salina, na qual os poros diminuíram de tamanho em função do acúmulo dos óxidos de ferro produzidos na fase de passivação do aço. Isso não foi observado para os íons cloreto, apesar do aumento da resistência de polarização R_1 , uma vez que os produtos de corrosão tenderam a difundir-se pelo material, enquanto a camada de óxidos acumulou-se na superfície do metal, protegendo a armadura dos processos corrosivos.

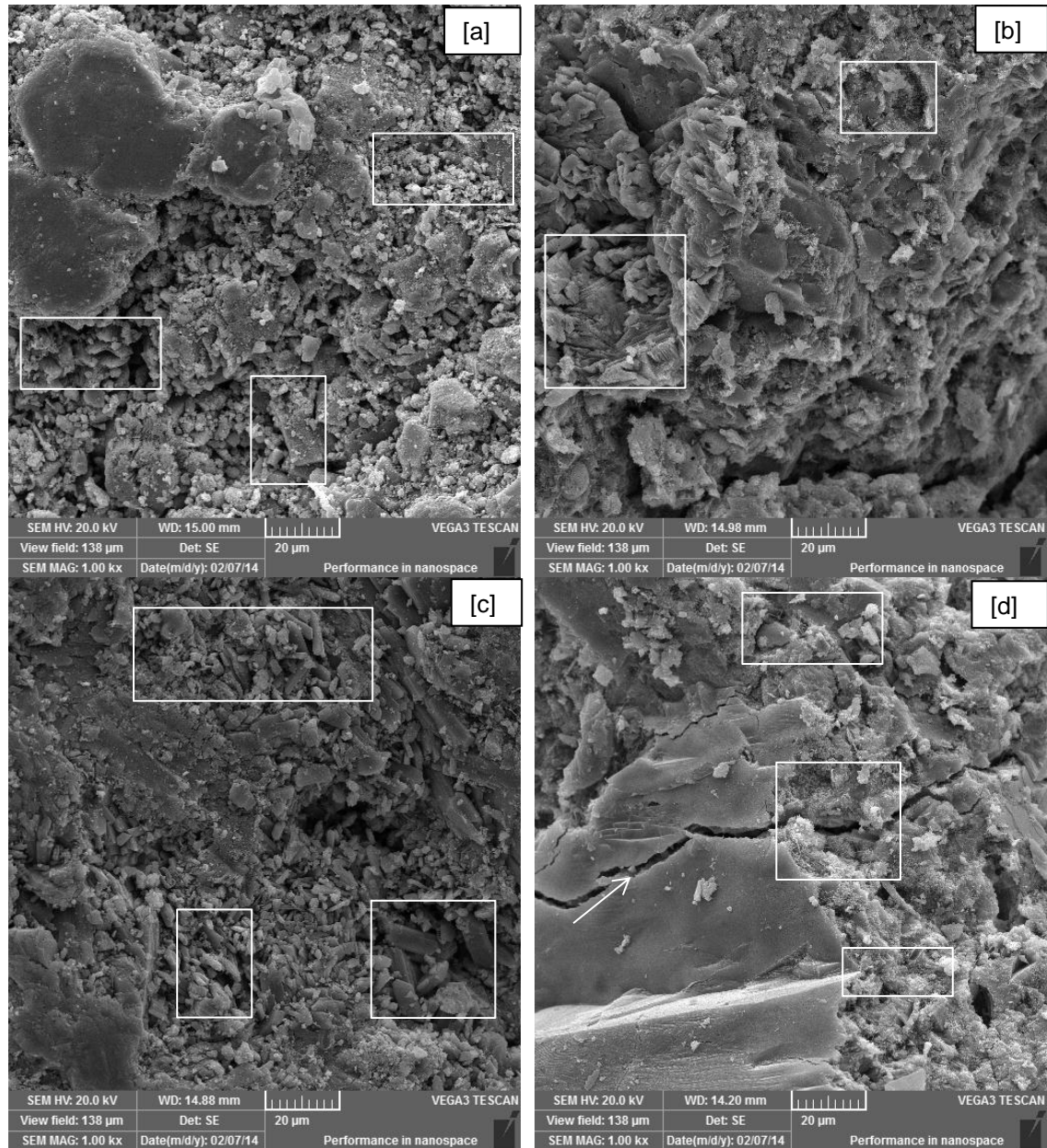


FIGURA 4.10. Micrografias, por SEM, com ampliação de 1000 vezes, obtidas das amostras de argamassa após 300 dias de envelhecimento, sendo (a) 5% NaCl, superfície externa do CP; (b) 5% NaCl, região interna do CP; (c) 5% NaCl, análise química elementar; (d) 2% SO₂, superfície externa do CP.

FONTE: O Autor, 2014.

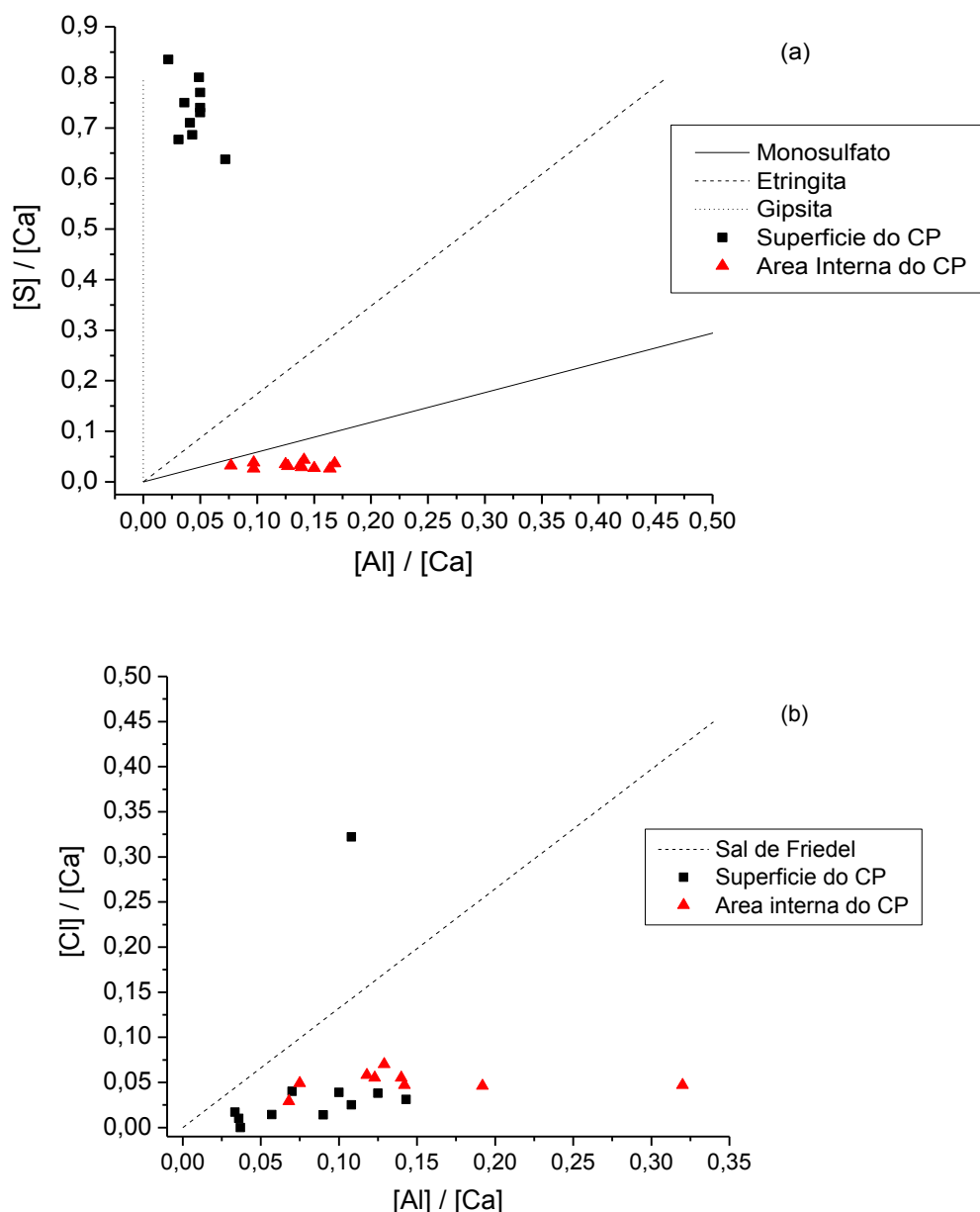


FIGURA 4.11. Análise química elementar, apresentada em termos de razão atômica, obtidos para as amostras de argamassa após 300 dias de envelhecimento, sendo (a) 5% NaCl e (b) 2% SO₂.
FONTE: O Autor, 2014.

Finalmente, do ponto de vista da armadura, a susceptibilidade à corrosão foi verificada de forma eletroquímica para o estudo em atmosfera de sulfato, com a diminuição da resistência de transferência de carga R_2 e a predominância do comportamento capacitivo ao longo do tempo de envelhecimento. Já, para o estudo em cloreto, apesar da variação dos parâmetros de EIS não indicar a ocorrência de corrosão ativa, a alteração do perfil do ângulo de fase, quando avaliados em comparação a estudos similares (CASTELA, 2013; ISMAIL & OHTSU, 2006), levou à observação do processo de deterioração da armadura. Essa constatação corroborou

com os resultados obtidos pela técnica de CV. Estas análises, realizadas com base nos dados de caracterização eletroquímica, foram comprovadas com o rompimento dos CP's e a observação da interface entre a pasta e o aço carbono por OM. Na FIGURA 4.12, estão apresentadas as imagens obtidas nestes ensaios.

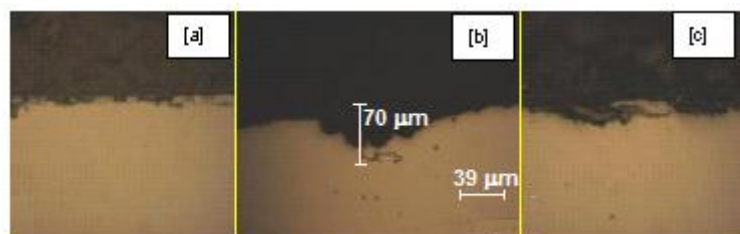


FIGURA 4.12. Análise microscópica (ampliação de 400 vezes) da barra de aço carbono após exposição de aproximadamente 300 dias nos meios (a) padrão de referência, (b) 5% NaCl, e (c) 2% SO₂. Área de corrosão vermelha destacada pelo retângulo.

FONTE: O Autor, 2014.

Conforme pode ser observado nas imagens de OM (FIGURA 4.12), o estudo em meio de cloreto proporcionou, após cerca de 322 dias de exposição, a corrosão por pites (FIGURA 4.12 (b)), sendo verificada ocorrência em profundidade aproximada de 70 µm. Já, para sulfato (FIGURA 4.12 (c)), foi possível notar a alteração da interface, indicativa da susceptibilidade da armadura, sem que fossem evidenciados processos corrosivos mais avançados.

Assim, os resultados obtidos pelos métodos de caracterização físico-química utilizados nas amostras de argamassa, após exposição, foram comparáveis àqueles resultantes da análise eletroquímica. A partir destes testes, o processo de corrosão ativa por pites do aço carbono interno às argamassas expostas a íons cloreto foi comprovado. Para o envelhecimento em meio contendo íons sulfato, foi constatada a alteração da microestrutura (diminuição do tamanho de poro em relação à argamassa de referência) e a susceptibilidade da armadura a processos corrosivos. Na FIGURA 4.13 está apresentado um diagrama esquemático acerca dos estudos desenvolvidos e resultados obtidos para as argamassas.

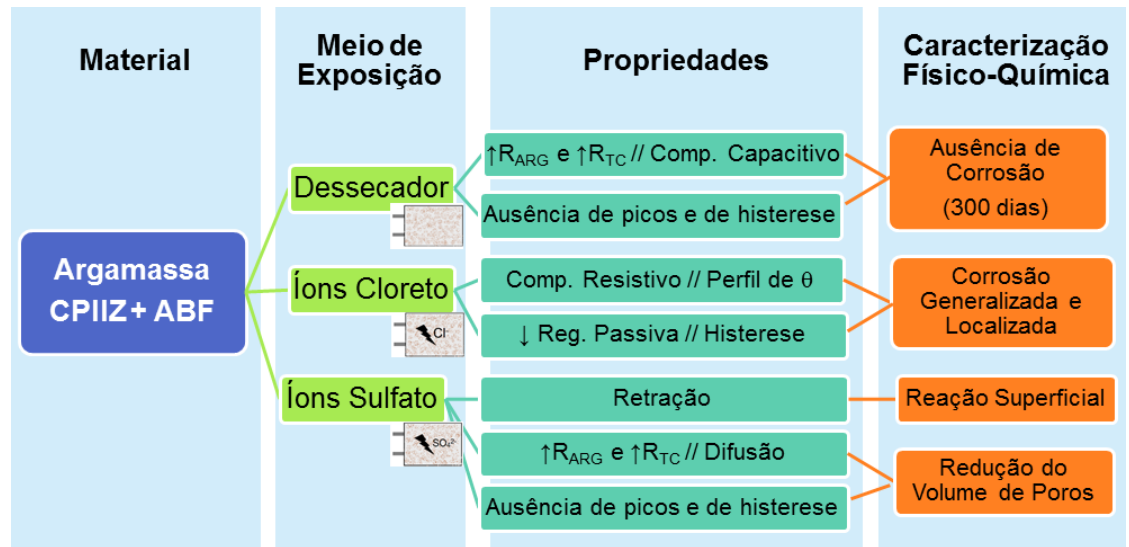


FIGURA 4.13. Representação esquemática dos estudos desenvolvidos e resultados obtidos para as argamassas.

FONTE: O Autor, 2014.

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS DO CONCRETO DE REFERÊNCIA E COM ADIÇÕES NANOMÉTRICAS

Os resultados obtidos para a resistência à compressão axial, o módulo de elasticidade, a resistência à tração por compressão diametral, a absorção de água, o índice de vazios e a permeabilidade à água dos concretos de referência (CR) e com adições nanométricas estão apresentados na FIGURA 4.14 a 4.19.

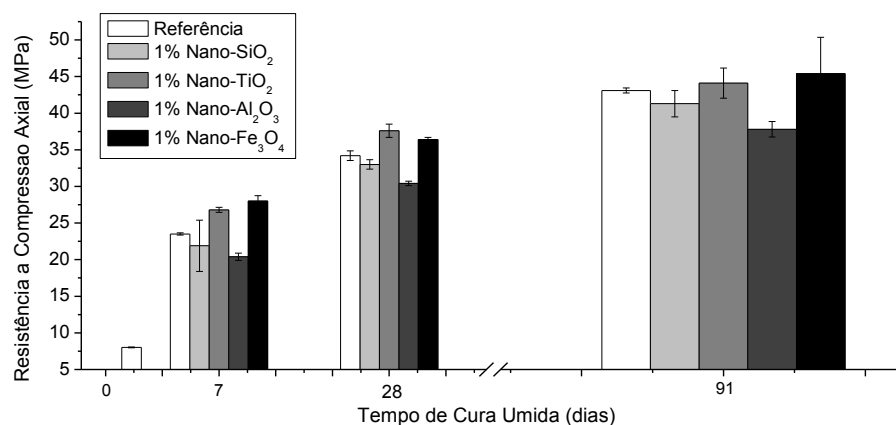


FIGURA 4.14. Resistência à compressão axial do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para as idades de 1 (apenas CR), 7, 28 e 91 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados (3 CP's por idade).

FONTE: O Autor, 2014.

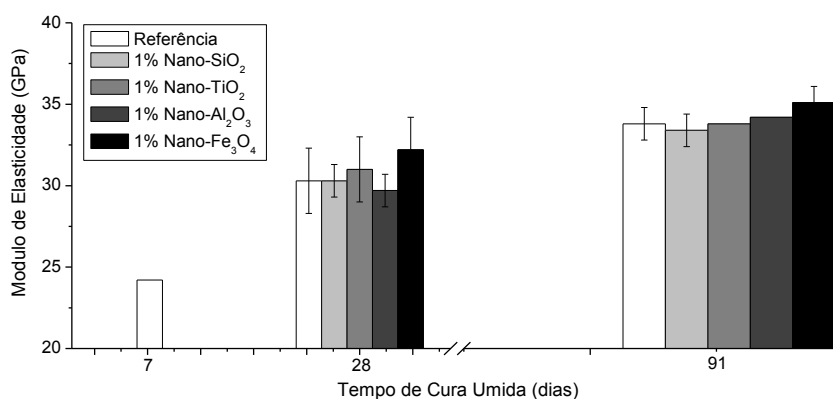


FIGURA 4.15. Módulo de elasticidade do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para as idades de 7 (apenas CR), 28 e 91 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados (3 CP's por idade).

FONTE: O Autor, 2014.

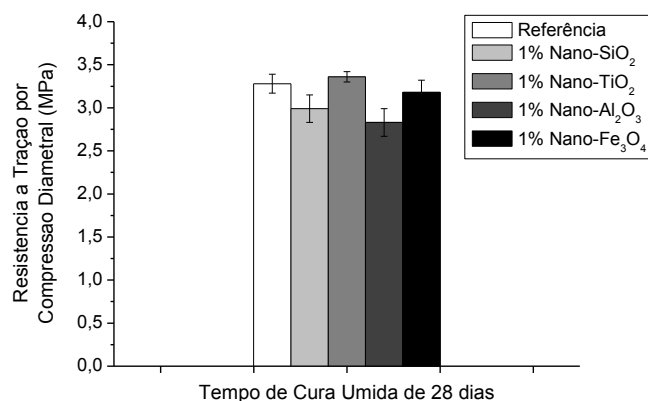


FIGURA 4.16. Resistência à Tração por Compressão Diametral do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para a idade de 28 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados.

FONTE: O Autor, 2014.

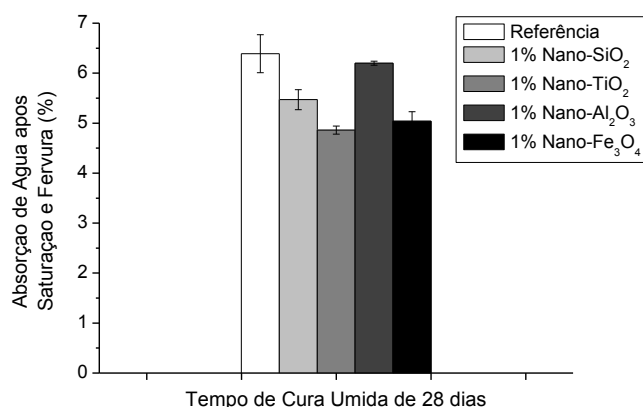


FIGURA 4.17. Absorção de Água após Saturação e Fervura do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para a idade de 28 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados.

FONTE: O Autor, 2014.

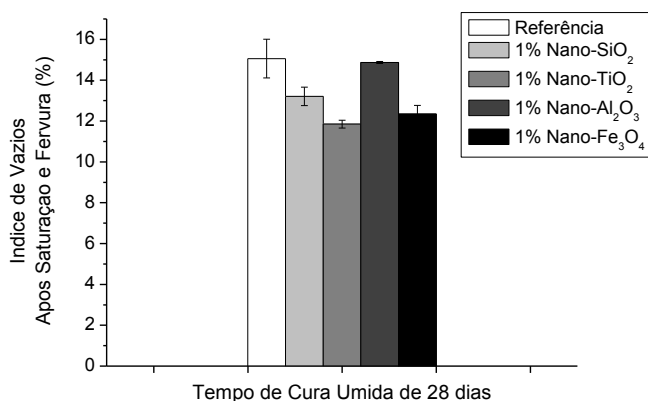


FIGURA 4.18. Índice de Vazios Após Saturação e Fervura do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para a idade de 28 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados.

FONTE: O Autor, 2014.

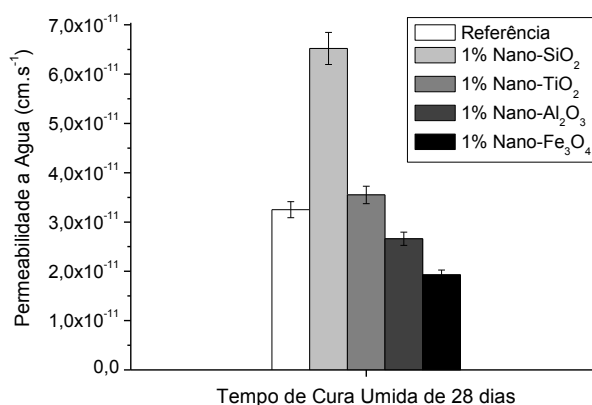


FIGURA 4.19. Permeabilidade à Água do concreto de referência e com adições nanométricas. Ensaio realizado após cura úmida, para a idade de 28 dias. Barras de erro inseridas para cada ponto, em relação ao desvio padrão obtido para os resultados dos diferentes CP's analisados.

FONTE: O Autor, 2014.

Conforme pode ser verificado na FIGURA 4.14 a 4.19, os resultados obtidos para a resistência à compressão axial, módulo de elasticidade, resistência à tração por compressão diametral, absorção de água, índice de vazios e permeabilidade à água do concreto de referência e com a utilização de nanomateriais estão condizentes com a normatização técnica (NBR 6118). De acordo com a NBR 6118 (ABNT, 2007), os materiais desenvolvidos podem ser classificados como “concreto convencional ou de resistência normal”, o que possibilita a utilização geral dos mesmos em obras de engenharia.

A análise destes resultados permite ainda inferir que as adições nanométricas possibilitaram a alteração das propriedades mecânicas e físico-químicas do concreto. De forma geral, as partículas dos nanomateriais em estudo,

quando adicionados em concreto podem adsorver-se ao Ca(OH)_2 presente no cimento. Durante a hidratação, quando esta substância tende a nuclear-se e a expandir para a formação do C-S-H (ou gel, principal constituinte da pasta de cimento), as partículas em nanoescala adsorvidas podem promover o controle do crescimento destes cristais de gel, diminuindo a formação de vazios e poros na matriz cimentícia.

Ainda, a presença de materiais reativos de elevada área superficial junto ao C-S-H formado na hidratação, permite inferir, por analogia ao descrito na literatura, que esta possibilita a interação da pasta com o agregado a partir de forças de Van der Waals, as quais podem promover a obtenção de uma zona de transição da interface (ITZ) de maior densidade e consequentemente mais resistente a esforços mecânicos. Estes materiais, por apresentarem partículas de tamanho nanométrico, também podem acumular-se nos poros e vazios remanescentes, promovendo o efeito “filler” em concreto. Todas estas características de controle do crescimento de cristais, aumento da densidade da ITZ e efeito “filler”, tendem a promover a modificação das propriedades mecânicas, estruturais e físico-químicas do concreto (BEHFARNIA & SALEMI, 2013; LI, XIAO, & OU, 2004; LI *et al.* 2014; LI *et al.* 2006; SAID *et al.* 2012).

Especificamente, para a resistência à compressão axial (FIGURA 4.14), foi verificado a tendência ao aumento da propriedade para os concretos com adições de nano- TiO_2 (C2, 4,18%) e nano- Fe_3O_4 (C4, 12,30%), em relação ao CR. Para estes materiais, a mesma tendência de aumento foi verificada para o módulo de elasticidade (FIGURA 4.15), especialmente aos 28 dias, sendo obtidos resultados 5,90% e 2,26% superiores ao CR para C2 e C4, respectivamente. Esta variação nos resultados foi analisada estatisticamente pelo Teste de Tukey, sendo considerada não significativa para um intervalo de confiança de 95%.

Para as propriedades físicas das misturas, foi observada a diminuição da absorção de água em 21,1% (C4) e de 23,9% (C2); e a redução do índice de vazios, em 18,1% (C4) e de 21,3% (C2). Novamente, esta variação nos resultados foi analisada estatisticamente pelo Teste de Tukey, sendo considerada significativa (para C2 e C4 em relação ao CR) para um intervalo de confiança de 95%. Estas propriedades de absorção de água e índice de vazios podem estar relacionadas com a diminuição da quantidade de poros na pasta de cimento, ocasionada pela adição e a dispersão homogênea das partículas de nano- TiO_2 e nano- Fe_3O_4 em concreto, às

quais, de acordo com os trabalhos de Li e colaboradores (2005; 2006) tendem a propiciar o controle do crescimento dos cristais de C-S-H, o aumento da densidade da ITZ e o efeito “filler” em concretos. Estas características permitem a obtenção de uma pasta de cimento com uma microestrutura homogênea, que pode apresentar melhor desempenho físico-químico e mecânico (LI, XIAO, & OU, 2004; LI, ZHANG, & OU, 2006).

Para as dosagens de concreto com adição de nano-SiO₂ (C1) e nano-Al₂O₃ (C3), de forma contrária, foi verificada a diminuição (considerada estatisticamente não significativa pelo Teste de Tukey) da resistência à compressão axial (FIGURA 4.14), em 2,4% e 5,3% (C1 e C3, respectivamente), em relação ao CR. De forma análoga, houve também a manutenção (C1) e a redução do módulo de elasticidade do material (C3) em 2,0% (FIGURA 4.19), quando comparados ao concreto de referência. De acordo com Behfarnia e Salemi (2013), Ji (2005), Li *et al.* (2006) e Said *et al.* (2012), a adição de nano-SiO₂ e nano-Al₂O₃ também podem promover a alteração dos mecanismos de cura do concreto, sendo verificado o controle do crescimento dos cristais de C-S-H pela adsorção ou encapsulamento das partículas de cimento, aumento da densidade da ITZ e o efeito “filler”, com consequente diminuição da porosidade do material.

Ainda, estes pesquisadores relataram em seus trabalhos que a nano-SiO₂ pode apresentar, em cimento, propriedades de pozolanicidade, as quais estão relacionadas com a obtenção de materiais de resistência mecânica elevada mesmo para as idades iniciais de cura. Porém, em todos os trabalhos foi necessária a utilização de misturador mecânico para a homogeneização prévia à dosagem de nano-SiO₂ e nano-Al₂O₃ com o agregado fino de modo a garantir a dispersão ideal das partículas. Além disso, foi relatada a necessidade de utilização de aditivos químicos superplastificantes para a melhora da trabalhabilidade do concreto em estado fresco. Assim, verificou-se a necessidade de desenvolvimento de técnicas específicas de homogeneização de materiais e/ou dosagem para a obtenção de concretos de qualidade com tais nanoadições (C1 e C3).

Adicionalmente, em todos os trabalhos foram utilizados percentuais de adição em substituição mássica ao cimento superior a 3% para nano-SiO₂ e nano-Al₂O₃. Na pesquisa de Behfarnia & Salemi (2013), a quantidade de material adicionado foi discutida quanto à possibilidade de influência nos processos de cristalização do C-S-H, sendo que apenas certos volumes (até 3%) para a matriz em

modificação foram apresentados como capazes de promover o controle do crescimento do gel e conseqüentemente a diminuição da porosidade da pasta. Em resumo, a utilização de nano-SiO₂ e nano-Al₂O₃ em proporções inferiores às necessárias e sem tratamento prévio para a dispersão não influenciou no desempenho mecânico dos concretos desenvolvidos, uma vez que as adições não alteraram significativamente a microestrutura da pasta. Isso foi novamente evidenciado nos demais resultados obtidos, nos quais foi verificada a diminuição da absorção de água e do índice de vazios em, aproximadamente, 13% para C1 e de 2% para C3, (em relação ao CR), contra os cerca de 20% de redução obtida para C2 e C4.

Nos resultados de resistência à tração por compressão diametral e de permeabilidade à água (em termos de ordem de grandeza), as propriedades do concreto com adições foram mantidas em valores semelhantes ao material de referência e em acordo com os dados apresentados por Aslani & Nejadi (2012) como característicos do concreto convencional.

Com base nos resultados obtidos de desempenho mecânico dos concretos com adição, a mistura C4, que contém 1% nano-Fe₃O₄ foi selecionada para a caracterização físico-química e o estudo eletroquímico da durabilidade à exposição aos meios agressivos contendo íons cloreto e sulfato. Esta mistura foi preterida às demais em decorrência da manutenção das propriedades mecânicas (em relação à CR) e diminuição da absorção de água e índice de vazios da pasta (da ordem de 20% comparada à CR), o que pode indicar uma tendência à obtenção de concretos de microestrutura mais homogênea. O nano-Fe₃O₄ foi ainda escolhido em função das suas propriedades químicas em materiais cimentícios, mesmo quando em escala tradicional, relacionadas à possibilidade de controle das reações de ataque por sulfato e proteção da armadura com a formação de um óxido compacto e passivo.

4.5 ESTUDO DO PROCESSO DE DETERIORAÇÃO DE CONCRETO DE REFERÊNCIA E COM ADIÇÃO DE 1% NANO-Fe₃O₄ EXPOSTO A MEIOS CONTENDO ÍONS CLORETO E SULFATO

A durabilidade relativa dos concretos de referência (CR) e com adição de 1% nano-Fe₃O₄ (C4) expostos aos meios agressivos contendo íons cloreto e sulfato foi caracterizada pelas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância eletroquímica. Após a conclusão dos estudos de envelhecimento (270 dias de exposição), os CPs foram rompidos e analisados por métodos físico-químicos, a partir das técnicas de porosimetria BET, microscopia eletrônica de varredura com análise química elementar, espectroscopia de infravermelho e termogravimetria. Os resultados obtidos estão apresentados e discutidos nos itens subsequentes. Este estudo de concreto foi desenvolvido de forma análoga à interpretação dos resultados da argamassa.

4.5.1 Voltametria cíclica do sistema concreto/armadura

Os resultados obtidos para a voltametria cíclica dos concretos de referência (CR) e com adição de 1% nano-Fe₃O₄ (C4), após a exposição por 6.500 h (aproximadamente, 270 dias) em câmaras de névoa salina (5% NaCl) e de dióxido de enxofre (2% SO₂), comparativamente ao meio padrão (dessecador), estão apresentados na FIGURA 4.20.

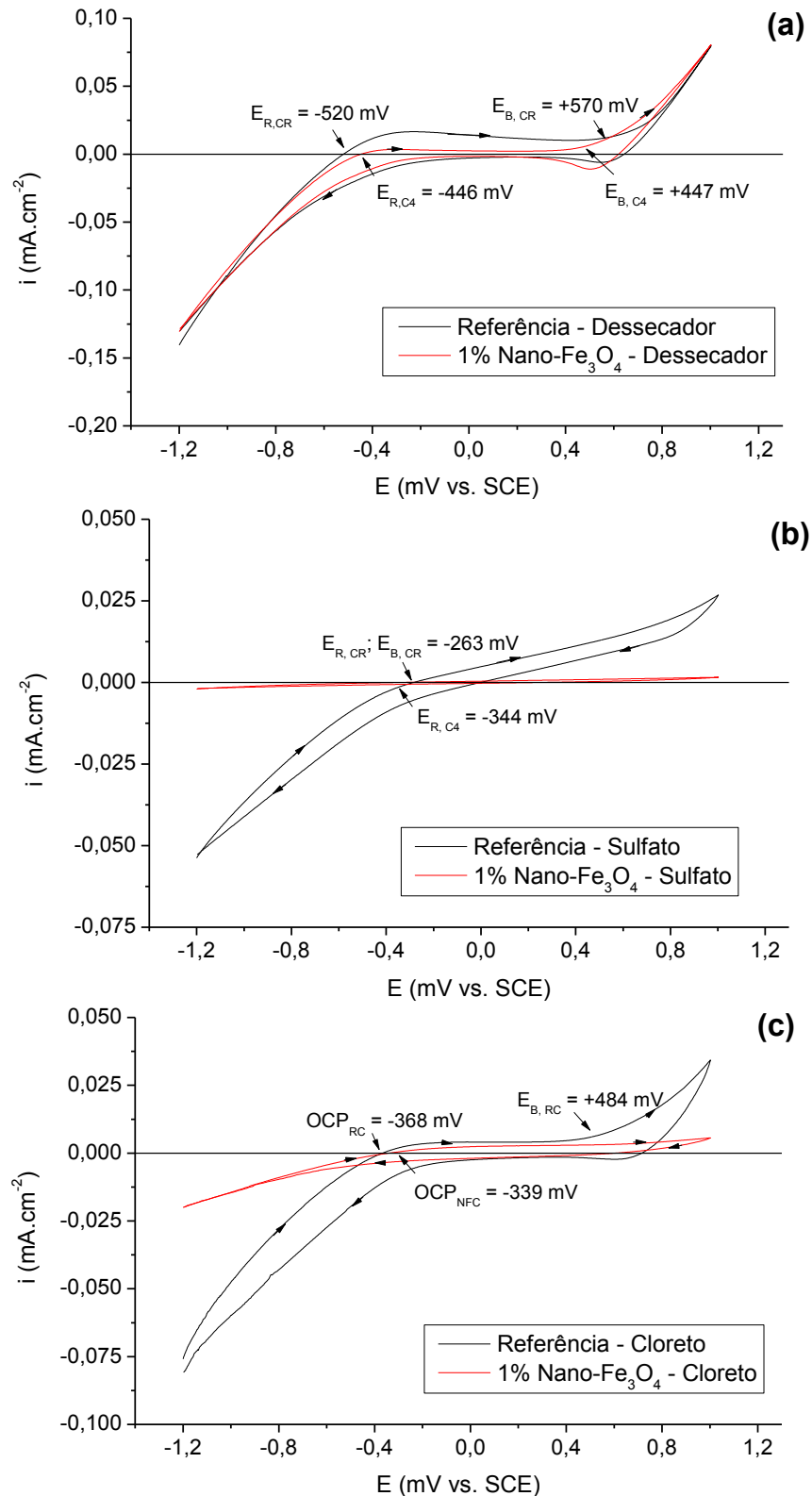


FIGURA 4.20. Voltametria cíclica (CV) dos concretos CR e C4, realizadas após 270 dias de exposição em dessecador (a), em câmara de sulfato (2% SO₂) (b) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (c), relativas ao eletrodo de calomelano saturado.

FONTE: O Autor, 2014.

De forma similar ao verificado para a argamassa armada (FIGURA 4.6), os voltamogramas obtidos para os concretos CR e C4 (FIGURA 4.20) apresentaram perfis semelhantes entre si, com ausência da definição dos picos característicos do processo de oxi-redução do aço carbono, para todos os meios de exposição. Novamente, esta ausência de definição foi verificada de forma ainda mais acentuada para as amostras após a exposição aos meios contendo íons cloreto e sulfato e, o que, de acordo com Andrade *et al.* (2001), pode ser decorrente da elevada espessura da camada de óxido formada na superfície do metal no concreto armado. A partir das curvas, foram obtidos os potenciais característicos dos processos eletroquímicos desenvolvidos nos sistemas, os quais estão apresentados na

TABELA 4.6.

TABELA 4.6. Potenciais de repouso, passivação e “breakdown” dos concretos CR e C4 mantidos em dessecador e expostos, por 270 dias, em câmara de sulfato (2% SO₂) e de névoa salina (5% NaCl). Dados obtidos pela técnica de CV.

FONTE: O Autor, 2014.

Meio de Exposição	Concreto	E _R (mV)	E _P (mV)	E _B (mV)
Dessecador	CR	-520	-316	+570
	C4	-446	-382	+447
Câmara de Dióxido de Enxofre (2% SO ₂)	CR	-263	-108	-263
	C4	-344	--	--
Câmara de Névoa Salina (5% NaCl)	CR	-368	-220	+484
	C4	-339	-194	--

Para o meio padrão de referência (concretos mantidos em dessecador), os resultados obtidos e apresentados na FIGURA 4.20 (a) indicaram que, em condições de cura ou ausência de envelhecimento acelerado, as alterações decorrentes da adição de 1% nano-Fe₃O₄ em concreto foram menos evidentes (na CV). Isso pode ser decorrente da própria ausência de exposição aos meios agressivos, uma vez que nesta condição, pelos demais ensaios desenvolvidos, ambos os concretos preparados (CR e C4) apresentaram boas características de desempenho físico e mecânico. Nesta condição (padrão de referência, FIGURA 4.20 (a)), foram identificadas diferenças no potencial de repouso (E_R), o qual foi mais positivo (cerca de 70 mV) para o C4. Já, o potencial de “breakdown” (E_B) foi mais positivo para CR (aproximadamente, 120 mV), condição na qual o início do processo de ruptura do filme passivo foi caracterizado. Apesar disso, a densidade de corrente verificada para o CR, superior àquela obtida para o C4, indicou uma tendência maior à

ocorrência de reações de oxirredução no material de referência. Isso ocorreu devido à possível melhora na microestrutura do concreto, promovida pela nano-adição, a qual está relacionada ao refinamento de poros da matriz de cimento, ao controle do crescimento dos cristais de C-S-H e à melhora da ITZ devido à promoção de ligações do tipo forças de Van der Waals entre os agregados e a pasta (BEHFARNIA & SALEMI, 2013; LI, XIAO, & OU, 2004; AMIN, EL-GAMAL, & HASHEM, 2013; SHEKARI & RAZZAGHI, 2011), conforme discussão elaborada no tópico das propriedades físicas do concreto.

Para os concretos expostos em câmara de SO_2 (2% SO_4^{2-}), conforme apresentado na FIGURA 4.20 (b), os resultados obtidos indicaram que a adição de nano- Fe_3O_4 possibilitou uma diminuição no processo de deterioração do sistema eletroquímico em estudo. Para o C4, não houve variação significativa da densidade de corrente ao longo de todo o intervalo de potenciais aplicados. A densidade de corrente manteve-se constante em todo o ensaio, o que é característico do mecanismo de passivação do aço carbono, no qual há a formação de um filme de óxido compacto sobre a armadura. Nesta condição, não foi possível a observação do processo de “breakdown” para o C4 (FIGURA 4.20 (b)). Isso pode ser decorrente da obtenção de uma matriz cimentícia com microestrutura mais homogênea, com menos poros, vazios e caminhos preferenciais, proporcionada pela nano-adição utilizada. Nesta situação, a permeação de agentes agressivos (como o íon sulfato) e de oxigênio até a proximidade da armadura pode ser dificultada, o que tende a aumentar o tempo de vida útil do material devido à redução da ocorrência de processos corrosivos. Já, para o CR exposto às mesmas condições e pelo mesmo intervalo de tempo, na curva obtida e apresentada na FIGURA 4.20 (b) foi verificado um comportamento ascendente para a densidade de corrente (variação contínua da propriedade ao longo da varredura de potenciais), o que pode indicar a susceptibilidade da armadura à deterioração devido à instabilidade da camada passiva do aço carbono.

Os resultados obtidos para os concretos expostos aos íons cloreto em câmara de névoa salina (5% NaCl) (FIGURA 4.20 (c)) apresentaram um comportamento similar aos verificados para o envelhecimento desenvolvido com o dióxido de enxofre. Para o C4, novamente, a densidade de corrente manteve-se praticamente constante ao longo de todo o ensaio, não sendo possível caracterizar os processos de “breakdown” do filme passivo formado neste concreto com adição

nanométrica. Novamente, atribui-se que a melhora nestas propriedades relacionadas à durabilidade do material estejam decorrentes do refinamento de poro da matriz cimentícia, proporcionado pela utilização da nanoadição. O CR, neste meio, apresentou uma região de densidade de corrente constante, o que indicou uma possível formação de camada passiva, a qual tendeu à ruptura na faixa de potencial próxima de +480 mV.

Assim, pelos resultados obtidos a partir dos voltamogramas da FIGURA 4.20, verificou-se que o sistema concreto armado com adição de 1% nano- Fe_3O_4 apresentou maior estabilidade eletroquímica, comparativamente ao material de referência, para todos os meios de exposição.

4.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Sistema Concreto/ Armadura

Os resultados obtidos para a caracterização dos concretos por EIS foram analisados individualmente, de forma similar às argamassas, conforme descrito no subitem 4.3.3.

4.5.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Concreto Padrão de Referência

Os resultados obtidos para a EIS do concreto armado, com e sem adição do nanomaterial, curado em câmara úmida por 28 dias e mantido em dessecador até a idade de 300 dias, estão apresentados nos diagramas de Bode da FIGURA 4.21.

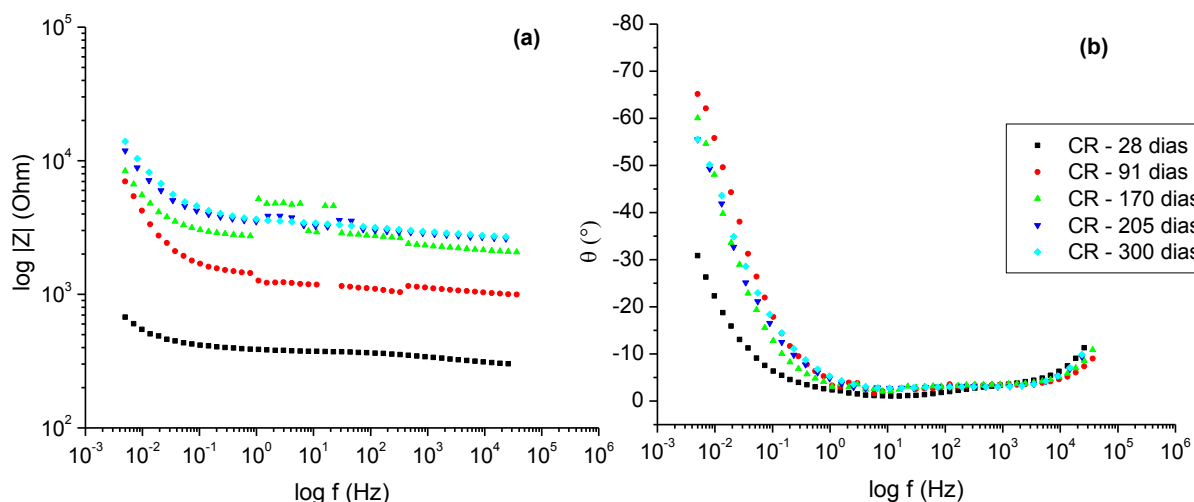


FIGURA 4.21. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de concreto armado, sem (a/b) e com (c/d) adição de nano- Fe_3O_4 , curado em câmara úmida até os 28 dias e mantido em dessecador por 300 dias, como padrão de referência. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, sendo (a/c) a magnitude da impedância e (b/d) o ângulo de fase.

FONTE: O Autor, 2014.

Conforme pode ser verificado na FIGURA 4.21, para o meio padrão de exposição (dessecador), para a região de frequências elevadas (acima de 10^2 Hz), na qual as propriedades da solução (concreto) foram obtidas, foi verificada, para ambos os concretos e idades, uma tendência ao comportamento resistivo dos sistemas, devido ao ângulo de fase apresentar valores inferiores à -10° (FIGURA 4.21 (b/d)). Nesta região, ainda foi possível observar a resistência elétrica dos materiais, a qual aumentou cerca de duas ordens de grandeza ao longo do tempo de envelhecimento e atingiu valores finais semelhantes para CR e C4 (FIGURA 4.21 (a/c)). Essa tendência ao aumento da propriedade R_0 ocorreu devido à continuação dos processos de hidratação (com a água presente na solução de poros) dos compostos, mesmo em dessecador, sendo obtidos valores da ordem de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Para a região de frequências intermediárias (de 10^2 a 10^{-2} Hz), na qual as interfaces pasta/agregado e pasta/armadura foram caracterizadas, foi verificado um aumento do ângulo de fase para valores da ordem de -70° , o que indicou uma tendência capacitiva dos sistemas (FIGURA 4.21 (b/d)). Este comportamento, verificado para todas as idades estudadas, pode indicar tanto a modificação da densidade da ITZ, conforme reportado para nano-adições similares, nos trabalhos de Li e colaboradores (2004; 2006), quanto a formação de uma camada de óxido compacto e passivo na superfície das armaduras de aço carbono. Ambas estas alterações tendem a propiciar a formação de uma dupla camada elétrica, seja na

interface entre pasta e agregado ou entre a matriz cimentícia e a armadura, propiciando a definição de uma capacitância e propiciando a tendência ao comportamento capacitivo tal como caracterizado em frequências intermediárias. Na FIGURA 4.22 está apresentado um esquema ilustrativo que representa a ocorrência destas modificações verificadas por EIS.

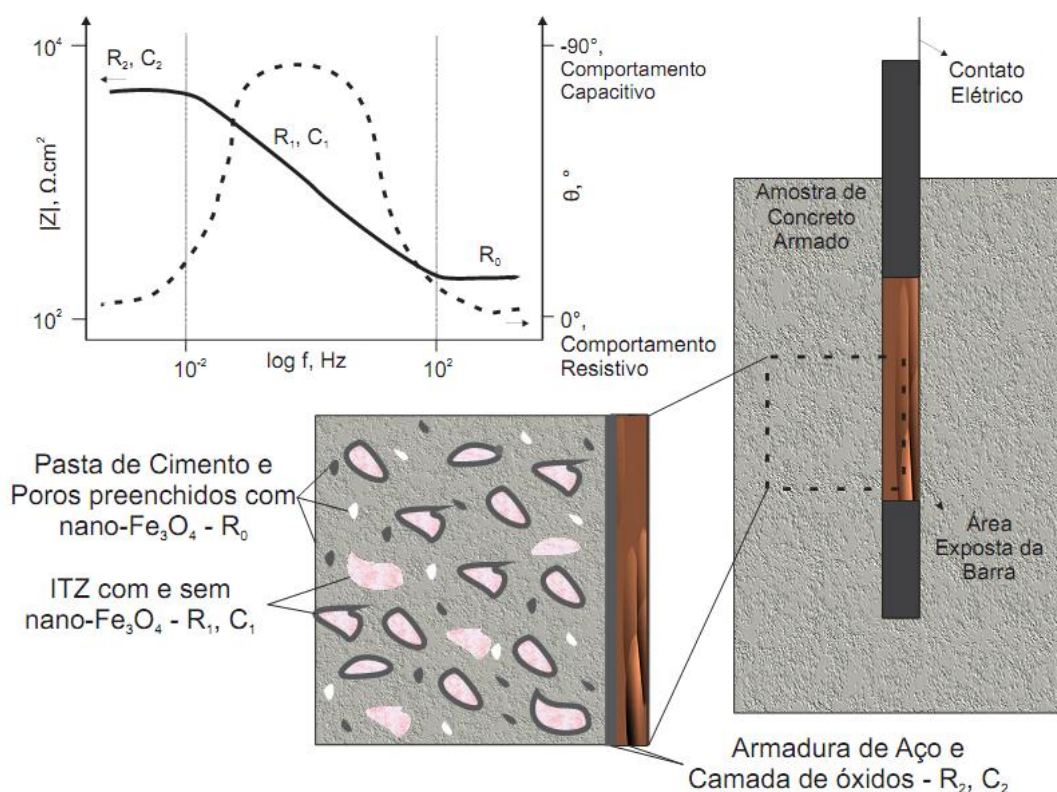


FIGURA 4.22. Desenho esquemático de representação dos CP's de concreto armado, com ou sem adição de nano- Fe_3O_4 , correlacionado com um respectivo diagrama de Bode ilustrativo (EIS).
FONTE: O Autor, 2014.

Na região de baixas frequências (inferiores a 10^{-2} Hz), na qual os processos corrosivos são caracterizados, foi possível diferenciar os concretos e destacar os efeitos decorrentes da nanoadição. Conforme pode ser verificado na FIGURA 4.21 (a/c), a utilização do nano- Fe_3O_4 proporcionou um aumento da resistência à transferência de carga do C4 em cerca de uma ordem de grandeza, em comparação ao CR. Isso pode indicar uma menor susceptibilidade à ocorrência de processos corrosivos na barra de aço imersa em concreto com nanomaterial (SERDAR, ZULJ, & BJEGOVIC, 2013), a qual pode ter sido proporcionada devido ao refinamento de poro e obtenção de uma matriz cimentícia de microestrutura mais homogênea (SHEKARI & RAZZAGHI, 2011).

Assim, pela caracterização por EIS dos concretos de referência e com adição de 1% nano- Fe_3O_4 , foi possível identificar os processos de hidratação da matriz, que ocorreram de forma semelhante para ambos os materiais. Para a região de baixas frequências (FIGURA 4.21), pode ser verificada uma tendência à menor susceptibilidade à ocorrência corrosão de C4, devido à maior resistência à transferência de carga do material, quando comparado à CR. Os resultados obtidos por EIS corroboram com aqueles verificados pela CV (FIGURA 4.20).

4.5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de Concreto Exposto a Meio Agressivo contendo Íons Cloreto

Os resultados obtidos para a EIS dos concretos armados, sem (CR) e com adição de nano- Fe_3O_4 (C4), curados em câmara úmida por 28 dias e mantidos em câmara de névoa salina (5% NaCl) até 300 dias estão apresentados nos diagramas de Bode da FIGURA 4.23.

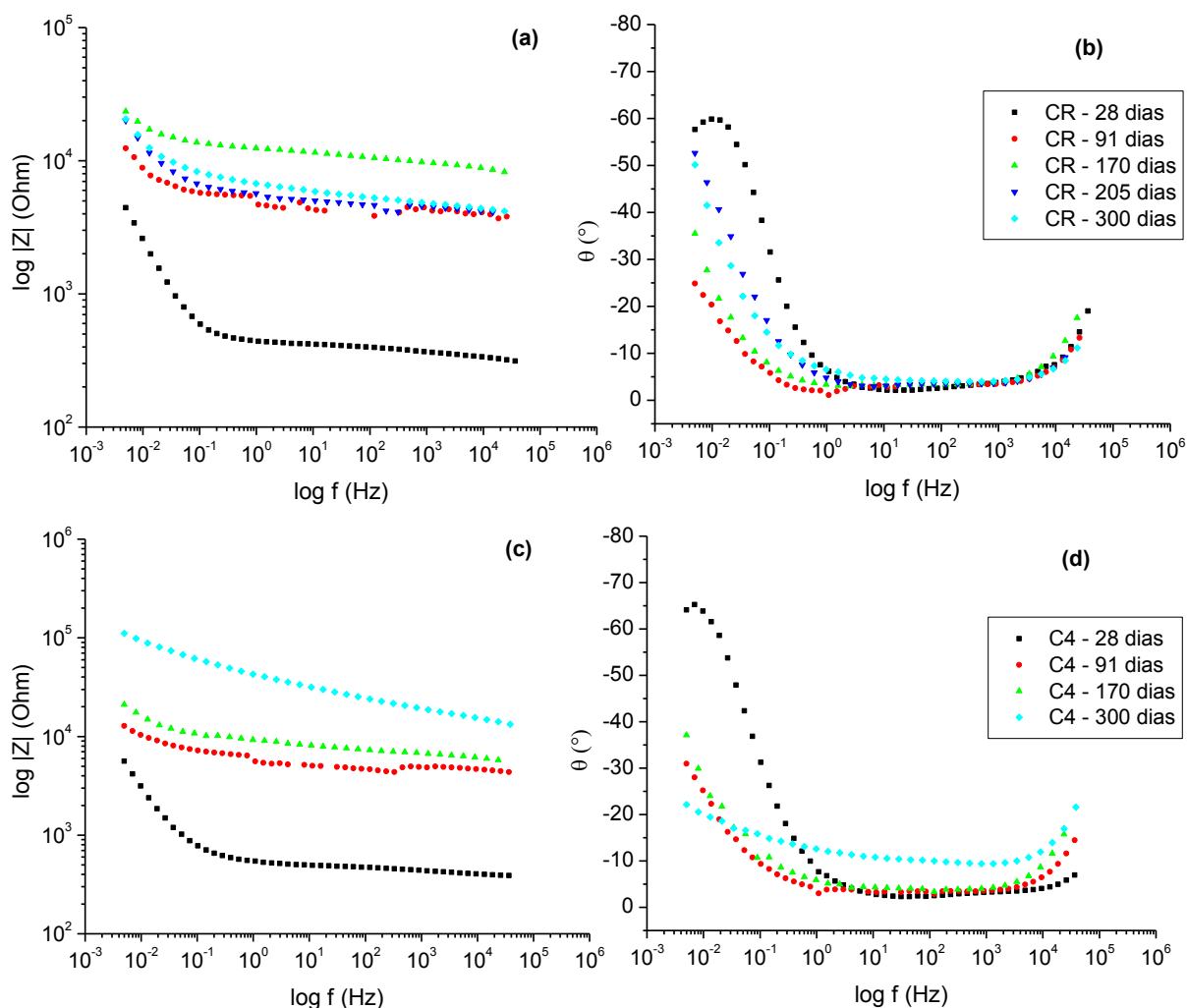


FIGURA 4.23. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de concreto armado, com e sem adição de nano- Fe_3O_4 , curado em câmara úmida até os 28 dias e mantido em câmara de névoa salina (5% NaCl) até 300 dias. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, sendo (a/c) a magnitude da impedância e (b/d) o ângulo de fase.

FONTE: O Autor, 2014.

De acordo com os resultados obtidos a partir da análise dos diagramas (FIGURA 4.23), para a região de alta frequência (acima de 10^2 Hz), mesmo após a inserção das amostras em câmara de névoa salina, foi verificado o aumento da resistência elétrica dos concretos (R_0), com o tempo de exposição (FIGURA 4.23 (a/c)).

Especificamente para o concreto de referência (CR - FIGURA 4.23 (a)), este aumento de R_0 foi verificado até a idade de 170 dias e pode ser decorrente tanto da manutenção do processo de cura, o qual promoveu a homogeneização da microestrutura e a diminuição da quantidade de poros e vazios da pasta; quanto do “efeito filler” provocado pela formação de subprodutos da reação dos hidratos com

os íons cloreto (sais de Friedel) (ANDRADE *et al.* 2001; KOLEVA *et al.*, 2008). Após esta idade de 170 dias, houve a diminuição da resistência elétrica de CR, provavelmente em decorrência do início do processo de deterioração por íons cloreto, com microfissuração da matriz cimentícia. Os resultados finais (aos 300 dias) de R_0 para o concreto de referência foram similares aos obtidos aos 91 dias, da ordem de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Para os concretos com adição de nano- Fe_3O_4 (C4), de acordo com o diagrama da FIGURA 4.23 (c), a resistência elétrica continuou aumentando, mesmo após a idade de 170 dias, sendo atingidos valores da ordem de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Esse aumento de R_0 , mais acentuado para C4, pode ser decorrente da maior disponibilidade do elemento ferro na pasta de cimento, o qual propicia a formação de outros sais complexos, como o Sal de Kuzel ($3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_n\text{O}_{n+1} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (SURYAVANSHI, SCANTLEBURY, & LYON, 1995). Este material, juntamente com o Sal de Friedel, pode então acumular-se nos poros, tornando a microestrutura da matriz cimentícia mais homogênea, o que tende a aumentar a resistência elétrica do concreto. Ainda, com a formação destes complexos (sal de Kuzel e de Friedel), há uma diminuição na concentração de íons cloreto livres na pasta, o que também diminui a condutividade do material.

A interface entre os agregados e a pasta de cimento pôde ser caracterizada na região intermediária de frequências (de 10^2 a 10^{-2} Hz). Nesta, foi possível verificar uma alteração no comportamento da curva da magnitude da impedância pela frequência para o C4 aos 300 dias (FIGURA 4.23 (c)), com tendência à definição da capacitância de dupla camada elétrica. Isso pode ser decorrente da formação e deposição nos poros dos já mencionados subprodutos de hidratação, os quais tendem a melhorar as propriedades microestruturais da ITZ, propiciando a formação de capacitâncias interfaciais (devido à quase ausência de interfaces), de forma similar ao apresentado na FIGURA 4.22.

Para a região de baixas frequências (inferiores a 10^{-2} Hz), foi verificado o aumento da resistência à transferência de carga para o concreto com nanoadição (C4, mesmo após 300 dias de exposição) e a manutenção da propriedade para CR nos valores atingidos após a idade de 91 dias (diferença de cerca de uma ordem de grandeza entre C4 e CR; FIGURA 4.23 (a/c)). Ainda, nesta região de baixas frequências, para o ângulo de fase (FIGURA 4.23 (b/d)), verificou-se a manutenção da tendência ao comportamento resistivo para C4. Para CR, houve a elevação da

propriedade para valores próximos a -45° , o que pode indicar a ocorrência de processos difusionais na armadura, os quais estão, normalmente, relacionados à dissolução/corrosão da barra de aço. Essas observações corroboram com a hipótese de formação e deposição de subprodutos nos poros e vazios de C4, os quais tendem a dificultar o acesso dos íons agressivos e do oxigênio na região próxima à armadura, reduzindo a ocorrência de reações de oxirredução. Esta redução da susceptibilidade a ocorrência de processos corrosivos também foi verificada pelas análises de CV (FIGURA 4.20 (b)).

4.5.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de Concreto Exposto a Meio Agressivo contendo Íons Sulfato

Os resultados obtidos para a EIS do concreto armado, com e sem adição, curado em câmara úmida por 28 dias e mantido em câmara de sulfato (2% SO_2) até a idade de 300 dias estão apresentados no diagrama de Bode da FIGURA 4.24.

Analisando a região de altas frequências (acima de 10^2 Hz) do espectro apresentado na FIGURA 4.24, de forma similar aos concretos expostos aos íons cloreto (FIGURA 4.23), houve o aumento da resistência elétrica do material em relação ao tempo. Isso ocorreu, para CR (FIGURA 4.24 (a)), até a idade de 205 dias, sendo verificado, após, o decaimento da propriedade, aos 300 dias, para valores da ordem de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Este decaimento já pode ser decorrente da deterioração ocorrida no concreto, devido à reação dos hidratos com os íons sulfato, os quais promovem a formação de subprodutos com característica expansiva, que levam ao aumento da pressão no interior dos poros e proporcionam a microfissuração da matriz cimentícia. Já, para o C4 (FIGURA 4.24 (c)), foi verificado o aumento da resistência elétrica do material, inclusive após 205 dias, sendo obtidos valores da ordem de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. De acordo com Amin *et al.* (2013), o nano- Fe_3O_4 apresenta características similares às das pozolanas e tende a reagir com o hidróxido de cálcio remanescente na solução de poros em idades mais avançadas. Essa reação leva à formação de novos produtos de hidratação, internos aos poros e vazios da pasta de cimento, o que proporciona a obtenção de um concreto de microestrutura mais homogênea e, conseqüentemente, de mais elevada resistência elétrica ao longo do tempo, quando comparação com o CR.

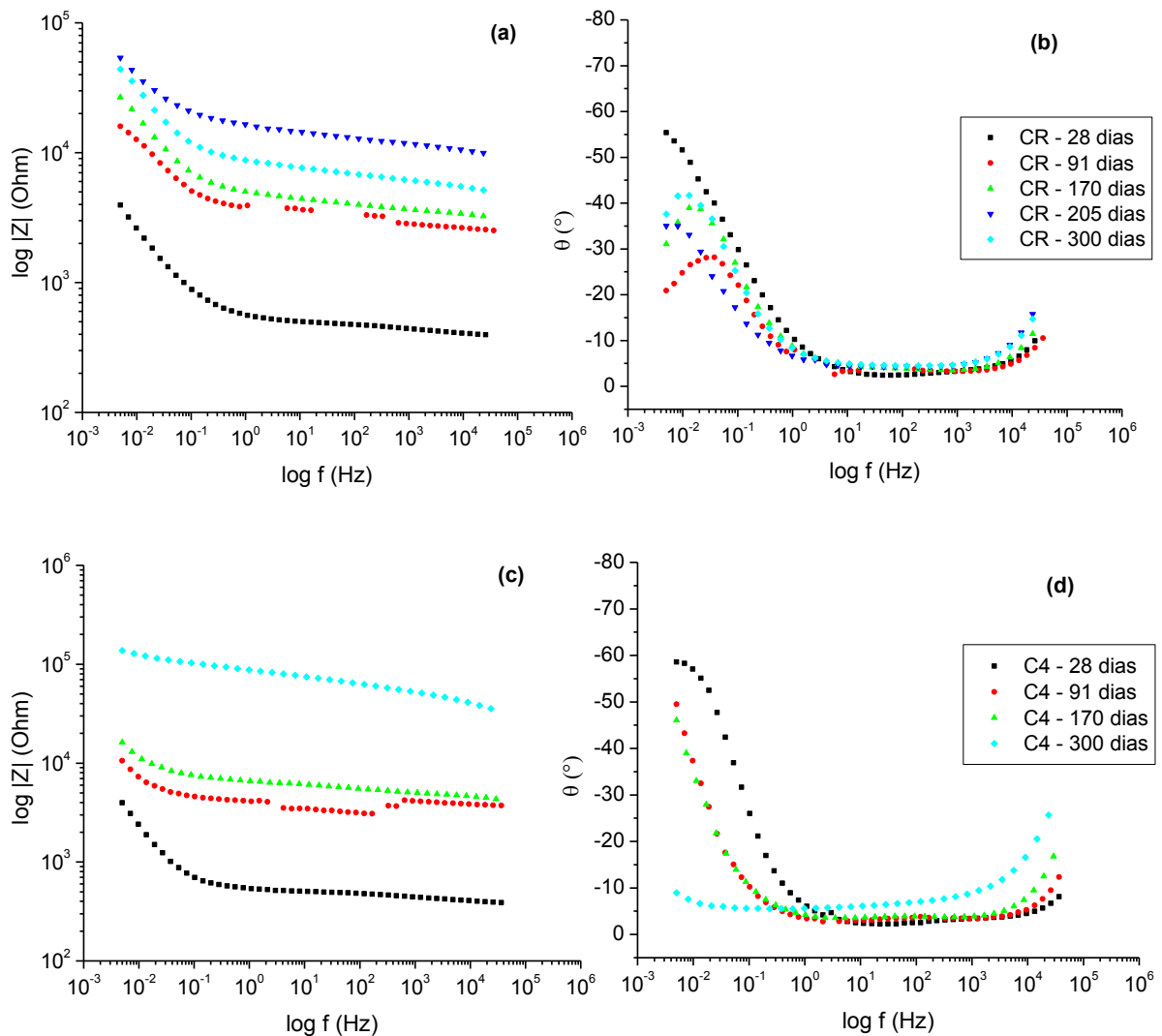


FIGURA 4.24. Diagrama de Bode obtido para a análise de EIS de concreto armado, com e sem adição de nano- Fe_3O_4 , curado em câmara úmida até os 28 dias e mantido em câmara de SO_2 (2%) por 300 dias. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação a um eletrodo de calomelano saturado, sendo (a/c) a magnitude da impedância e (b/d) o ângulo de fase.

FONTE: O Autor, 2014.

Na região de frequências intermediárias (de 10^2 a 10^{-2} Hz) (FIGURA 4.24 (a/c)) foi verificado o aumento da resistência elétrica da zona de transição da interface (ITZ) entre a pasta de cimento e os agregados. Novamente, de forma similar à R_0 , este aumento foi evidenciado até a idade de 205 dias para o CR e continuamente, até os 300 dias, para o C4, e ocorreu, provavelmente, em decorrência da hidratação da matriz e obtenção de uma microestrutura mais homogênea, os quais levaram a uma maior interação físico-química entre os agregados e a pasta. Especificamente, para o concreto com a nanoadição (C4), de acordo com Moschner *et al.* (2008), o ferro disponível na matriz pode substituir o

alumínio na formação da etringita (agora intitulada Fe-etringita), a qual tende a formar-se e acumular-se nos poros e vazios da ITZ. Esta substituição do alumínio pelo ferro tende a eliminar a geração de pressões internas e fissuração do material, uma vez que o alumínio é o elemento que confere as propriedades de expansibilidade a este subproduto de deterioração (etringita). Ainda, o alumínio, agora remanescente, tende então a reagir com o próprio nano-Fe₃O₄ e com a portlandita (Ca(OH)₂) presente na solução de poros e pode formar o produto de hidratação C₄AF. Esta substância, por sua vez, está relacionada à resistência ao ataque por sulfato em materiais cimentícios, devido ao próprio consumo da fase aluminato em hidratos de característica não expansiva (TIKALSYA, ROYA, SCHEETZ, & KRIZE, 2002).

Os processos de transferência de carga foram evidenciados na região de baixa frequência (inferior a 10⁻² Hz) (FIGURA 4.24 (a/c)), devido ao recobrimento de concreto tender a proteger a armadura de aço da interação direta com o meio, diminuindo a cinética destas reações. Novamente foi verificado o aumento da resistência R₂ com o tempo de exposição, devido à hidratação da matriz proporcionar a obtenção de concretos de microestrutura mais homogênea e uniforme (com menos poros e vazios), dificultando o acesso de agentes iônicos que alteram os processos corrosivos. Ainda, em meios contendo íons sulfato, a formação inicial e a deposição nos poros de produtos cristalinos do tipo etringita, gipsita e monossulfato, em um primeiro momento (quando ainda não há a formação de pressões internas e consequente fissuração da matriz), também podem promover a selagem de poros do concreto, dificultando ainda mais a interação dos agentes agressivos com a armadura. O aumento da resistência à transferência de carga foi especialmente verificado para o concreto com adição de nano-Fe₃O₄ (FIGURA 4.24 (c)), a qual apresentou valores finais até uma ordem de grandeza superior àqueles obtidos para o material de referência.

Para o ângulo de fase (FIGURA 4.24 (b/d)), de forma similar ao verificado para R₂, foi verificada a tendência ao comportamento resistivo para o C4 (ângulo de fase inferior a -10°); e a possível ocorrência de processos difusionais, devido à uma já ocorrente deterioração da matriz do CR (ângulo de fase da ordem de -45°). Esses resultados para C4 corroboraram tanto com as análises realizadas nas demais regiões de frequência quanto com os estudos dos perfis voltamétricos apresentados

na FIGURA 4.20 e destacaram a melhora da estabilidade eletroquímica da armadura recoberta por concreto com o nano-Fe₃O₄.

A caracterização por EIS desenvolvida para os concretos expostos em meios contendo íons cloreto e sulfato, destacaram o aumento da resistência elétrica do concreto com nano-Fe₃O₄ com o tempo de exposição; a tendência ao comportamento resistivo da pasta; e a elevação da resistência à transferência de carga, o que indicou uma maior estabilidade eletroquímica do sistema C4 e, conseqüentemente, menor susceptibilidade à corrosão desta armadura. Para o material de referência, destacou-se a tendência ao comportamento capacitivo, com possibilidade de ocorrência de processos difusionais (ângulo de fase da ordem de -45°), o que já pode estar relacionado à formação dos subprodutos da reação de ataque por sulfato e microfissuração da pasta, a qual pode ter proporcionado a redução, após 170 e 205 dias (cloreto e sulfato, respectivamente), da resistência elétrica de CR. Assim, fez-se necessário o rompimento das amostras para a caracterização físico-química dos sistemas, de modo a evidenciar as observações levantadas a partir dos ensaios eletroquímicos para conclusão a respeito da alteração das propriedades de durabilidade à exposição em meios agressivos contendo íons cloreto e sulfato.

4.5.3 Comparação dos Processos de Deterioração dos Concretos nos Meios contendo Íons Cloreto e Sulfato com Caracterização da Matriz Cimentícia

Após a conclusão da exposição dos concretos de referência (CR) e com adição de nano-Fe₃O₄ (C4) a meios contendo íons cloreto e sulfato por 300 dias, as amostras foram rompidas para caracterização das possíveis alterações físico-químicas ocorridas na pasta de cimento. As técnicas adotadas foram a espectroscopia do infravermelho (FTIR), a termogravimetria (TG), a difração de raios X (XRD), a porosimetria BET e a microscopia eletrônica de varredura com análise elementar (SEM/EDS).

Os resultados obtidos por FTIR estão apresentados na FIGURA 4.25, sendo a identificação da correspondência das principais bandas de transmitância verificadas realizada com base no trabalho desenvolvido por Hidalgo e colaboradores (2007).

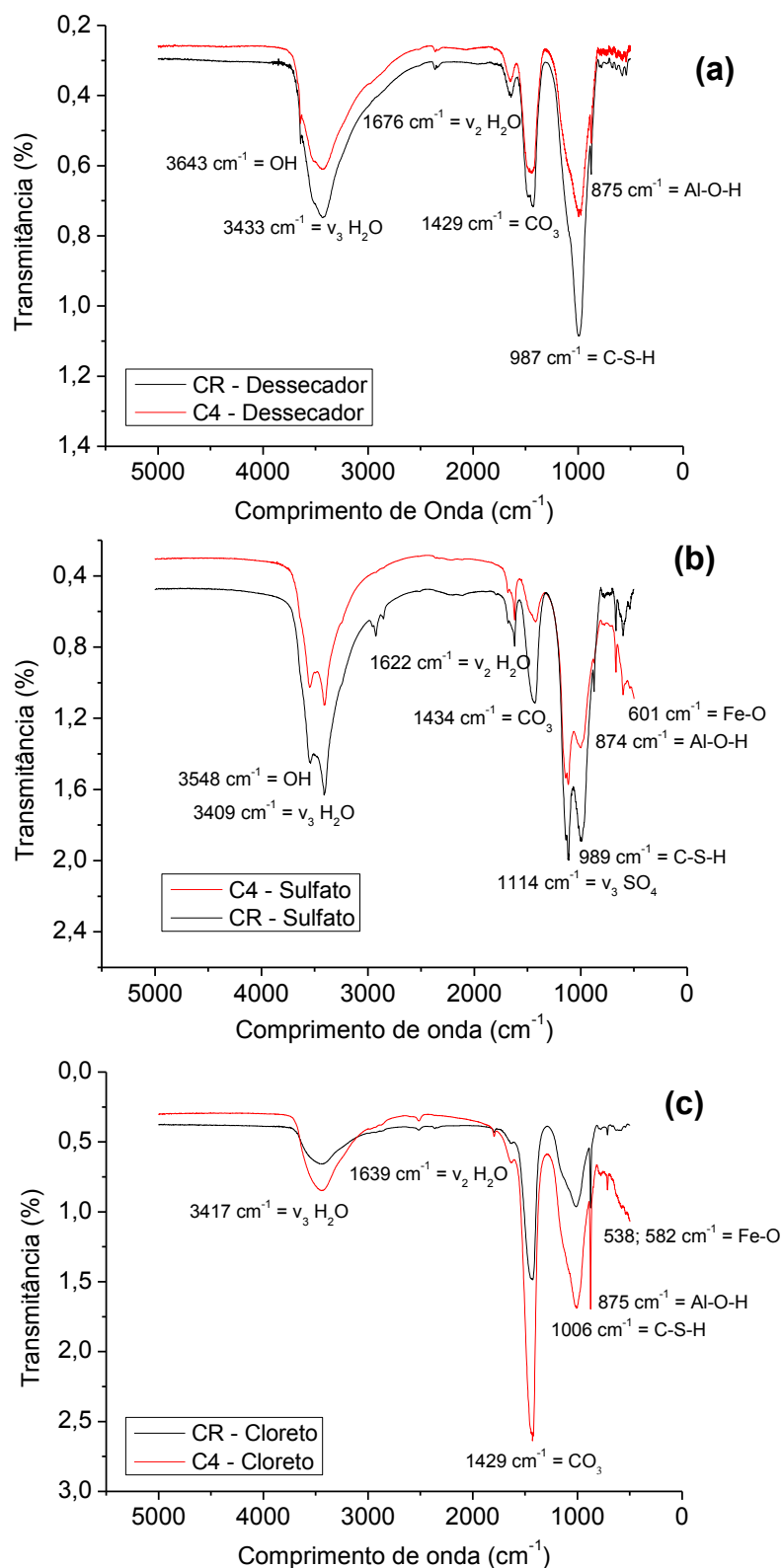


FIGURA 4.25. Espectros de FTIR da pasta de cimento extraída de amostras CR e C4, realizadas após 300 dias de exposição em dessecador (a), em câmara de sulfato (2% SO₂) (b) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (c), obtidos para a faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹.
 FONTE: O Autor, 2014.

Conforme pode ser observado nos gráficos da FIGURA 4.25, os perfis de transmitância das matrizes cimentícias, submetidas aos diferentes processos de

envelhecimento acelerado, apresentaram um comportamento similar. Para comprimentos de onda na faixa de 3.700 a 3.200 cm^{-1} , e de, aproximadamente, 1.645 cm^{-1} , foram identificados os estiramentos e as vibrações das ligações químicas OH e HOH, as quais são correspondentes à água molecular e quimicamente ligada. Para a faixa de 1.425 cm^{-1} a 875 cm^{-1} , foram caracterizadas as bandas de carbonato (C-O, 1.425 cm^{-1}), dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H, 1.100 cm^{-1}) e da fase aluminato (Al-O, 875 cm^{-1}), compostos originários do cimento Portland. Para as amostras expostas em câmara de SO_2 , foi possível verificar uma deformação da banda de C-S-H, na região próxima a 1.114 cm^{-1} , o que pode ser decorrente da vibração das ligações S-O. Para o envelhecimento em névoa salina, não foram verificadas alterações no perfil, uma vez que, de acordo com Birnin-Yauri e Glasser (1998), o cloreto não absorve energia na faixa de aquisição empregada (4.000 a 400 cm^{-1}).

Especificamente, para as amostras de concreto com nano- Fe_3O_4 (C4) expostas a meios contendo íons cloreto e sulfato (FIGURA 4.25 (b/c)), foi possível identificar ainda a presença de uma banda de transmitância para a região de comprimento de onda inferior a 600 cm^{-1} , a qual corresponde à vibração da ligação Fe-O. Essa alteração do perfil das curvas, em relação àquele das amostras mantidas em dessecador, podem indicar a ocorrência de reações químicas entre a nanoadição de Fe_3O_4 , os hidratos do cimento e os agentes iônicos agressivos. A ocorrência destas reações tende a proporcionar a formação de subprodutos, como é o caso do C_4AF , da Fe-ettringita e dos Sais de Kuzel, como comentado anteriormente, os quais podem acumular-se nos poros e vazios, melhorando a microestrutura da pasta de cimento. A obtenção de uma matriz de microestrutura mais homogênea, então propiciada pela adição de nano- Fe_3O_4 , tende a melhorar as demais propriedades mecânicas e estabilidade eletroquímica do concreto (AMIN, EL-GAMAL, & HASHEM, 2013; LI, XIAO, GUAN, WANG, & YU, 2014; SHEKARI & RAZZAGHI, 2011), o que corroborou com os demais resultados obtidos e apresentados.

As alterações decorrentes da adição de nano- Fe_3O_4 em concreto, mantido em dessecador ou exposto aos íons cloreto e sulfato, foram analisadas por termogravimetria (TG). Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 4.26 e foram interpretados com base nos trabalhos de Tsivilis *et al.* (1998), Hidalgo *et al.* (2007) e Ariffin *et al.* (2013).

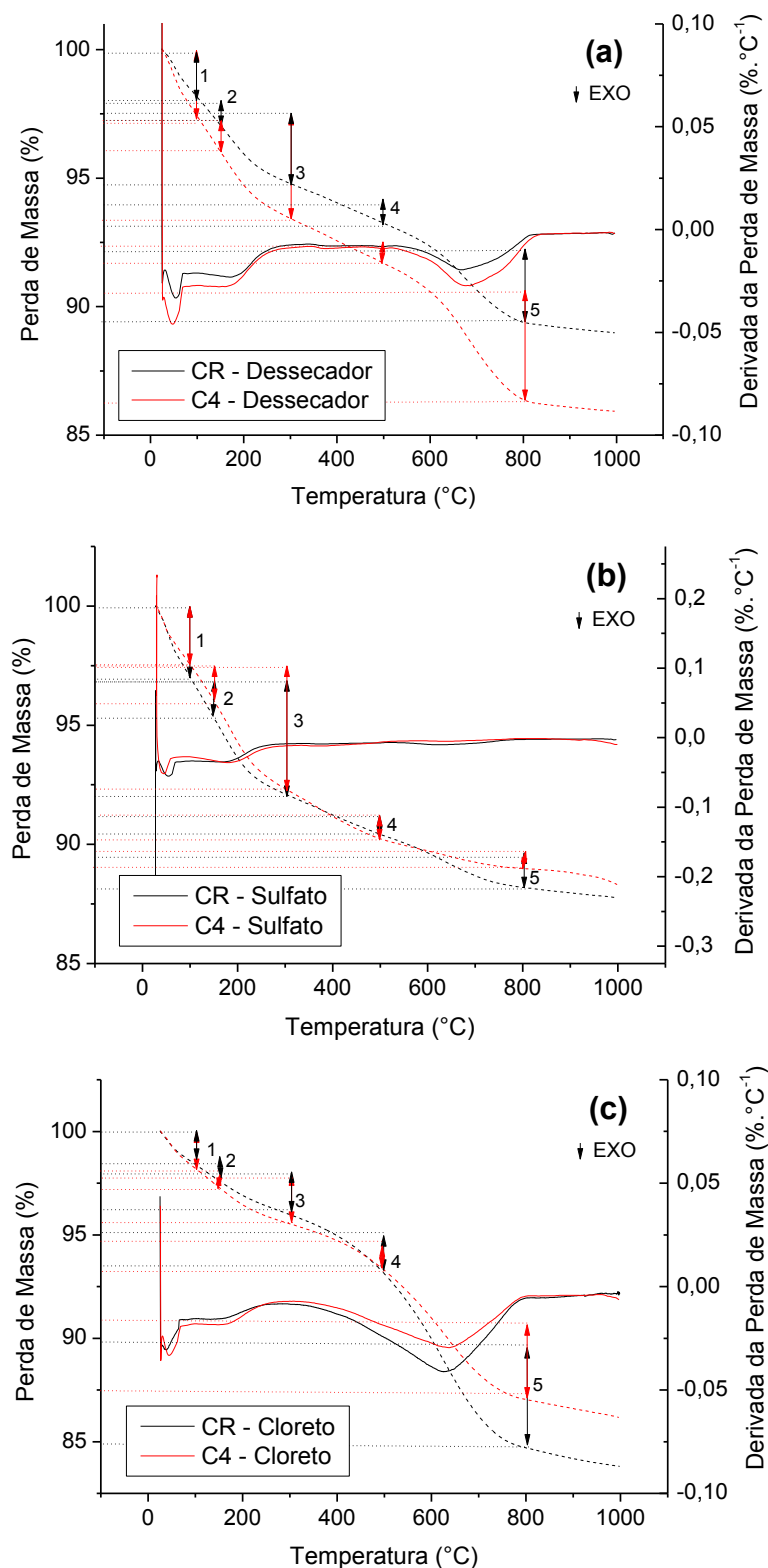


FIGURA 4.26. Análise termogravimétrica (TG) da pasta de cimento extraída de amostras CR e C4, realizadas após 300 dias de exposição em dessecador (a), em câmara de sulfato (2% SO₂) (b) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (c). O ensaio foi desenvolvido em atmosfera inerte de N₂, entre a temperatura ambiente e 1000 °C, com uma velocidade de varredura de 10 °C.min⁻¹.

FONTE: O Autor, 2014.

De acordo com o apresentado na FIGURA 4.26, a análise termogravimétrica dos concretos sem (CR) e com adição de nano- Fe_3O_4 (C4), realizada com base nos trabalhos de Tsivilis *et al.* (1998), Hidalgo *et al.* (2007) e Ariffin *et al.* (2013), permitiu a observação de cinco processos exotérmicos distintos. O percentual de perda de massa para cada um destes cinco processos, em relação aos diferentes tipos de envelhecimento acelerado aos quais o CR e o C4 foram submetidos, estão apresentados na TABELA 4.7.

TABELA 4.7. Perda de massa verificada para os diferentes processos exotérmicos identificados pela análise termogravimétrica de CR e C4.

FONTE: O Autor, 2014.

Meio de Exposição	Concreto	Processo Exotérmico				
		1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	5 (%)
Dessecador	C _R	1,83	0,87	3,38	0,81	2,92
	C ₄	2,56	1,09	4,07	0,89	4,17
Câmara de Dióxido de Enxofre (2% SO ₂)	C _R	2,93	1,48	4,97	0,83	1,42
	C ₄	2,43	1,33	5,28	1,00	0,73
Câmara de Névoa Salina (5% NaCl)	C _R	1,60	0,78	2,42	1,84	5,24
	C ₄	1,83	0,88	2,63	1,46	3,95

Para o processo 1, no qual é verificada a desidratação da amostra de concreto em si, conforme apresentado na FIGURA 4.26 e, em detalhe, na TABELA 4.7, os resultados obtidos indicaram uma perda de massa para CR e C4 semelhante e não superior a 3%. Essa propriedade está relacionada com o estado de manutenção da amostra previamente ao ensaio e reflete a capacidade do concreto de absorver a água do ambiente.

O processo exotérmico 2 está relacionado com a decomposição da gipsita, que é componente do cimento, mas que também pode ser um produto da deterioração da matriz cimentícia exposta aos íons sulfato. Conforme pode ser observado na FIGURA 4.26 (b) e na TABELA 4.7, após o envelhecimento dos concretos em câmara de dióxido de enxofre, a perda de massa em decorrência desta decomposição da gipsita aumentou em até 70% para o CR e em apenas 22% para o C4. Isso indicou a maior susceptibilidade do material de referência à exposição à SO_4^{2-} , uma vez que o CR apresentou uma maior decomposição e, consequentemente, maior formação deste subproduto de deterioração. Este resultado obtido pela técnica de TG corroborou com aqueles verificados pela

caracterização eletroquímica por EIS (FIGURA 4.24) e confirmou as discussões levantadas a cerca dos mecanismos de deterioração dos concretos em meios contendo íons sulfato.

Os processos exotérmicos 3 e 4 estão relacionados à remoção de água dos hidratos de cimento, em especial o C-S-H e a portlandita. Conforme pode ser verificado na TABELA 4.7, para o concreto com adição nanométrica (C4) houve uma perda de massa superior relacionada à desidratação do C-S-H, quando comparado ao material de referência (CR). Considerando o meio de exposição dessecador, a perda de massa verificada para o C4 foi cerca de 20% superior aquela observada para o CR, o que pode indicar uma maior formação do hidrato no concreto com nanoadição, justificada pela característica de promoção de reações posteriores de hidratação do nano- Fe_3O_4 descrita por Amin *et al.* (2013). Para o C4 exposto aos íons cloreto e sulfato também foi verificada uma maior perda de massa (de 9% e 6%, respectivamente) em decorrência da desidratação dos silicatos de cálcio hidratados, quando comparado ao CR. Isso indicou que apesar do envelhecimento acelerado poder promover o consumo de parte do C-S-H da pasta de cimento, ainda assim essas deteriorações tenderam a ocorrer em menor proporção para o concreto com nano- Fe_3O_4 .

De forma análoga, para a portlandita, verificou-se uma perda de massa 9% e 20% superior para o C4 mantido em dessecador e exposto aos íons sulfato (respectivamente), quando comparados ao CR (FIGURA 4.26 (a//b)). Esta decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verificada está relacionada à disponibilidade do produto na pasta de cimento (TSIVILIS, KAKALI, CHANIOTAKIS, & SOUVARIDOU, 1998). Pode-se inferir com este resultado que há uma tendência à continuação dos processos de hidratação da matriz cimentícia com nanoadição, com consequente obtenção de concretos de microestrutura ainda mais homogênea, com menos poros e vazios. Este resultado corroborou com a observação do aumento contínuo da resistência elétrica do concreto com nano- Fe_3O_4 , verificado pela EIS (FIGURA 4.23 e FIGURA 4.24). Já, para o C4 exposto aos íons cloreto (FIGURA 4.26 (c)), a perda de massa decorrente da desidratação da portlandita foi cerca de 20% inferior em relação ao CR. Tal ocorrência pode estar relacionada à aceleração dos processos de hidratação da matriz cimentícia quando em presença deste íon, conforme discutido no trabalho de Serdar e colaboradores (2013); ou, ainda, à tendência ao consumo da portlandita na formação dos sais de Friedel e de Kuzel. Novamente,

estes resultados corroboraram com aqueles verificados pela caracterização eletroquímica (FIGURA 4.24).

A decomposição dos carbonatos de cálcio foi identificada como o processo exotérmico 5. Conforme pode ser verificado na FIGURA 4.26 (a), a perda de massa decorrente deste processo foi 43% superior para o C4, comparado ao CR, o que pode indicar uma maior tendência à ocorrência de carbonatação no concreto com nanoadição. Isso pode ser justificado em função da disponibilidade superior de portlandita nesta pasta de cimento, a qual tende a reagir com o dióxido de carbono disponível no ambiente, formando o CaCO_3 . Já, para o C4 exposto aos íons cloreto e sulfato (FIGURA 4.26 (b/c)), a perda de massa foi, respectivamente, 25% e 49% inferior àquela verificada para CR, nas mesmas condições. Esse comportamento diferenciado em relação ao identificado para o mesmo material mantido em dessecador pode estar relacionado à formação dos subprodutos de deterioração após o envelhecimento acelerado. Este processo tende a consumir parte dos hidratos, diminuindo a disponibilidade destes para a formação de CaCO_3 ; e a promover o “efeito filler” na pasta de cimento, o que dificulta a difusão do dióxido de carbono através dos poros do material. De forma geral, a ocorrência de carbonatação pode também estar relacionada com o tempo de espera entre a preparação das amostras e a realização do ensaio, que propicia a ocorrência do fenômeno devido o contato da pasta de cimento, na forma de pó, com o ar atmosférico, que contém elevada concentração de dióxido de enxofre.

As fases químicas formadas em cada um dos concretos em decorrência do processo de cura da matriz cimentícia ou devido à exposição aos íons cloreto e sulfato foram identificadas por difratometria de raios X (XRD). Os resultados obtidos, para os concretos sem (CR) e com nanoadição (C4), estão apresentados na FIGURA 4.27.

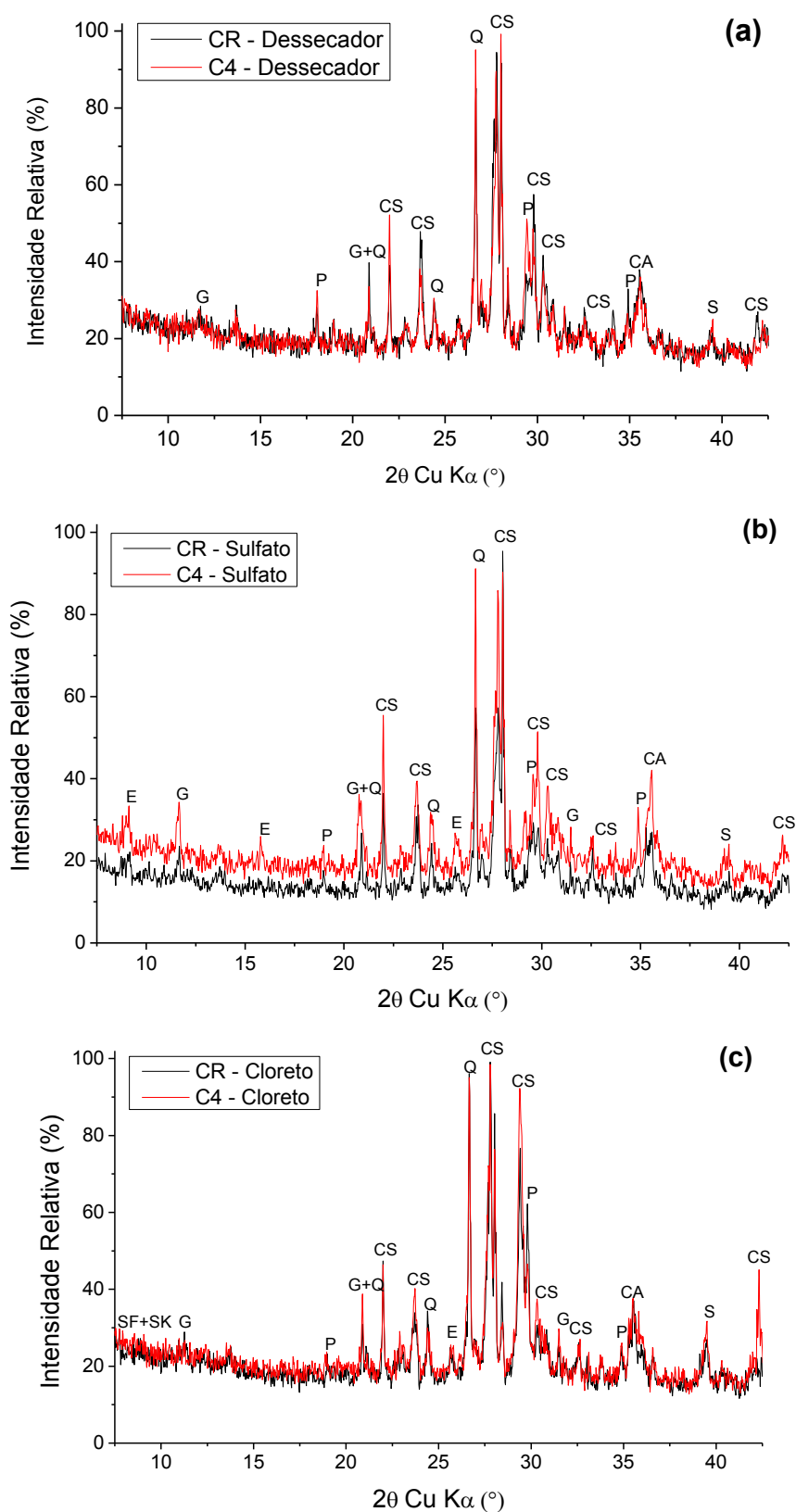


FIGURA 4.27. Difrátogramas de raios X (XRD) dos concretos CR e C4, preparados com CP IV 32, obtidos após 300 dias de exposição em dessecador (a), em câmara de sulfato (2% SO₂) (b) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (c). Identificação dos picos: E – etringita; G – gipsita; P – portlandita; Q – quartzo; CS – silicatos de cálcio; CA – aluminatos de cálcio; S – sílica; SF – sal de Friedel; SK – sal de Kuzel.

FONTE: O Autor, 2014.

Conforme pode ser verificado na FIGURA 4.27, pela técnica de XRD foi possível identificar as principais fases químicas que compõem os concretos com e sem adição de nano- Fe_3O_4 . Ambos os difratogramas apresentaram perfil similar, sendo os picos de maior intensidade coincidentes, o que pode indicar que a nano-adição utilizada reagiu com os demais componentes da pasta para a formação dos hidratos. De forma geral, para todos os meios de exposição, foram verificadas as fases químicas quartzo, proveniente dos agregados miúdos; silicatos de cálcio e portlandita, que representam os principais constituintes da pasta de cimento; aluminatos de cálcio, outra categoria de hidratos que também compõe a matriz cimentícia; e a gipsita, material constituinte do cimento Portland utilizado.

Especificamente para o envelhecimento desenvolvido em câmara de dióxido de enxofre (FIGURA 4.27 (b)), foram identificados, ainda, os picos correspondentes à fase química etringita. Este composto pode ser formado devido à decomposição de parte dos hidratos ou a reação da portlandita disponível na pasta com os íons sulfato do envelhecimento acelerado. De forma geral, a etringita tende a formar-se nos poros e vazios do concreto e pode aumentar de volume, o que muitas vezes leva à fissuração da matriz cimentícia (COLLEPARDI, 2003).

Em presença de nano-magnetita (C4), de acordo com Möschner *et al.* (2008), a disponibilidade do elemento ferro pode levar à substituição do alumínio na formação da etringita, para produção da Fe-etringita. De forma similar, este subproduto tende a acumular-se nos vazios, diminuindo a porosidade dos concretos. Uma vez que é o alumínio o elemento que confere as propriedades de expansibilidade da etringita, esta substituição pelo ferro pode eliminar a geração de pressões internas e a fissuração do material.

A diferenciação das fases químicas etringita de alumínio e de ferro, por XRD, não é possível uma vez que ambas apresentam picos em região e de intensidade coincidentes (MÖSCHNER, LOTHENBACH, ROSE, ULRICH, FIGI, & KRETZSCHMAR, 2008). De qualquer forma, a identificação da etringita no difratograma do C4 exposto aos íons sulfato, analisada frente aos demais resultados obtidos para a caracterização eletroquímica (FIGURA 4.20 (b) e FIGURA 4.24) e físico-química (FIGURA 4.25 e FIGURA 4.26), em comparação ao CR, podem indicar a formação de produtos com menos propriedades deletérias (como a expansibilidade) e com maior tendência à promoção do “efeito filler” da pasta de cimento, como é o caso da Fe-etringita.

Para o envelhecimento desenvolvido em câmara de névoa salina (FIGURA 4.27 (c)), foram identificados, em picos de baixa intensidade, as fases químicas correspondentes aos sais de Friedel e de Kuzel. Estes sais são formados devido à reação entre os hidratos disponíveis na pasta de cimento e os íons cloreto provenientes do envelhecimento acelerado aplicado e tendem a acumular-se nos poros e vazios do concreto, diminuindo a disponibilidade e dificultando a permeação de íons livres até a armadura de aço carbono. Assim, concretos com maior tendência à formação destes sais tendem a apresentar maior estabilidade eletroquímica, o que corroborou com os resultados verificados para o C4 pelas técnicas de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância (FIGURA 4.20 (c) e FIGURA 4.23).

As alterações proporcionadas à microestrutura da pasta de cimento, devido à adição de nano-Fe₃O₄, discutidas sobre os resultados obtidos nos demais estudos de caracterização da pasta de cimento, foram verificadas pela técnica de porosimetria BET. Os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 4.8.

TABELA 4.8. Resultados de porosimetria para os concretos CR e C4, obtidos pela técnica de BET para os diferentes tipos de envelhecimento acelerado.

FONTE: O Autor, 2014.

Meio de Exposição	Concreto	Volume de Poros (cm ³ .g ⁻¹)
Dessecador	CR	3,02.10 ⁻²
	C4	2,23.10 ⁻²
Câmara de Dióxido de Enxofre (2% SO ₂)	CR	3,42.10 ⁻²
	C4	3,26.10 ⁻²
Câmara de Névoa Salina (5% NaCl)	CR	3,33.10 ⁻²
	C4	2,15.10 ⁻²

Conforme pode ser verificado na TABELA 4.8, a adição de nano-magnetita em concreto proporcionou a ocorrência do “efeito filler” e o refinamento de poro na pasta de cimento de C4, promovendo certa diminuição do volume dos mesmos, em comparação ao material de referência, apesar de todos apresentaram a mesma ordem de grandeza. Essa redução do volume dos poros, apesar de pequena, foi identificada para todos os meios de exposição e pode ser decorrente dos processos de hidratação do concreto com a nanoadição, que permitiram a obtenção de uma matriz cimentícia de microestrutura mais compacta. Os resultados obtidos pela técnica de porosimetria corroboraram tanto com as demais caracterizações eletroquímicas (FIGURA 4.20 a FIGURA 4.24) e físico-químicas (FIGURA 4.25 a

FIGURA 4.27) desenvolvidas, quanto com as discussões levantadas no trabalho de Amin et al. (2013).

De modo a analisar a morfologia das alterações proporcionadas à microestrutura da pasta de cimento devido à adição de nano- Fe_3O_4 , após a conclusão dos envelhecimentos acelerados, foi realizado o ensaio de SEM/EDS. Os resultados obtidos estão apresentados nas FIGURAS 4.28 e 4.29.

Conforme pode ser verificado nas micrografias das FIGURAS 4.28 e 4.29, a nanoadição reduziu a ocorrência de poros e microtrincas na matriz cimentícia do C4, devido à formação dos subprodutos a base de cálcio e ferro (elemento o qual foi verificado por EDS como homogeneamente distribuído por toda a pasta de C4). Essa alteração morfológica ocorreu mesmo após o envelhecimento acelerado em meios contendo agentes iônicos agressivos (FIGURAS 4.28 e 4.29 (c/d/e/f)).

Para as amostras de C4 expostas em câmaras de dióxido de enxofre (FIGURAS 4.28 e 4.29 (c/d)), apesar do aumento da porosidade verificado nas micrografias e confirmado pela análise por BET (TABELA 4.8), não foi verificada a ocorrência dos típicos produtos de deterioração do cimento exposto aos íons sulfato, como as agulhas e rosáceas de etringita e monossulfato. Cristais com estas morfologias e com composição química similar à etringita foram identificados nos poros e microtrincas de CR e podem indicar a ocorrência de deterioração da matriz cimentícia.

Para o envelhecimento acelerado de concretos em câmara de névoa salina (FIGURAS 4.28 e 4.29 (e/f)), verificou-se, de forma análoga à exposição aos íons sulfato, o aumento da porosidade da pasta e a maior tendência à microfissuração, ambas as características mais frequentes em CR. Para o C4, observou-se a ocorrência frequente de cristais com morfologia de agulhas e composição química predominante a base de cálcio, silício, ferro e alumínio, sendo ainda verificados traços de cloro. Estes cristais podem ser caracterizados como os próprios hidratos que formam a matriz cimentícia, ou ainda, em parte, como os sais de Friedel e Kuzel também identificados por XRD (FIGURA 4.27 (c)).

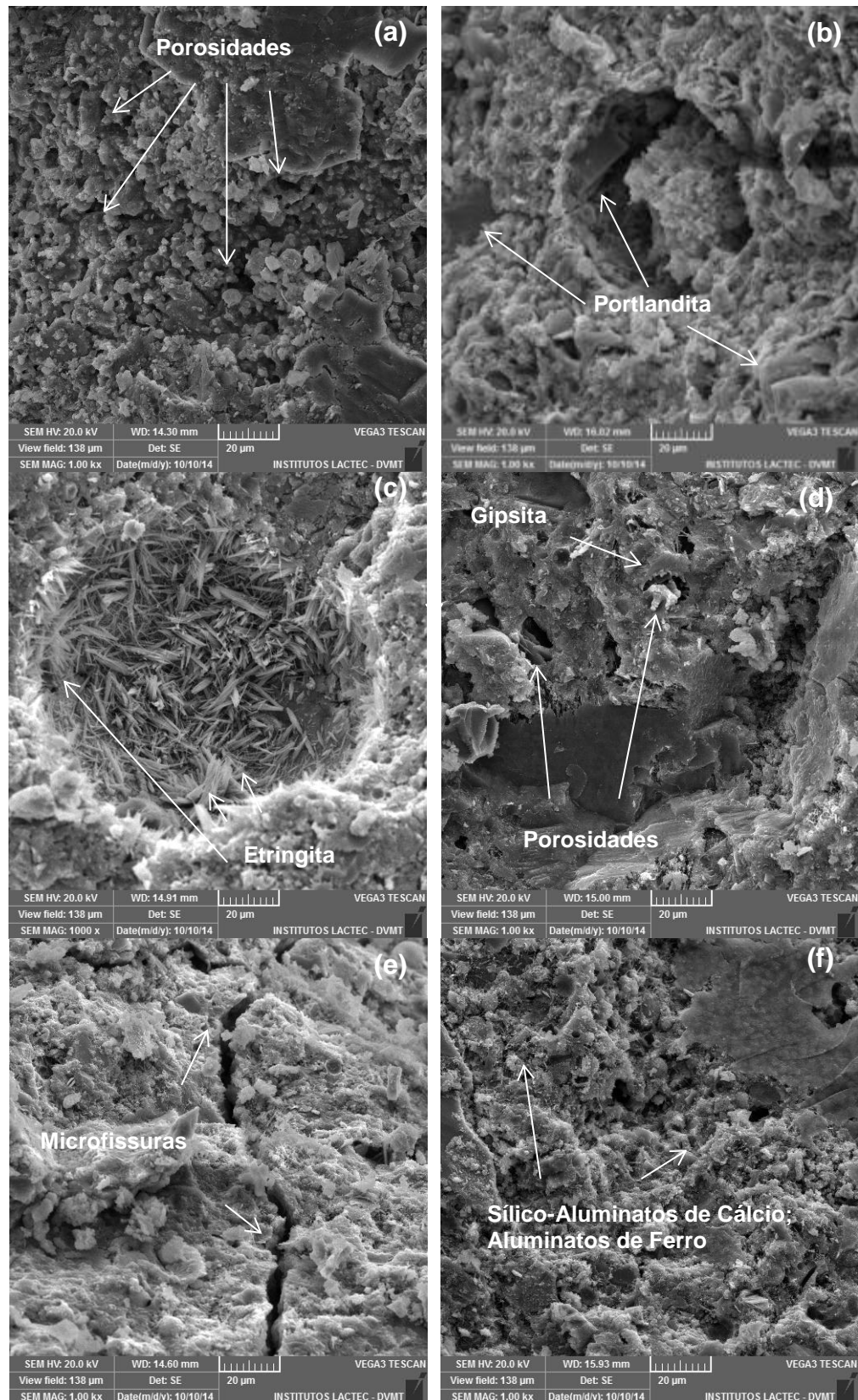


FIGURA 4.28. Imagem por SEM dos concretos CR (a/c/e) e C4 (b/d/f), realizada após 300 dias de exposição em dessecador (a/b), em câmara de sulfato (2% SO_2) (c/d) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (e/f). As micrografias foram obtidas com ampliação de 1000 vezes e a identificação dos compostos foi realizada por EDS.

FONTE: O Autor, 2014.

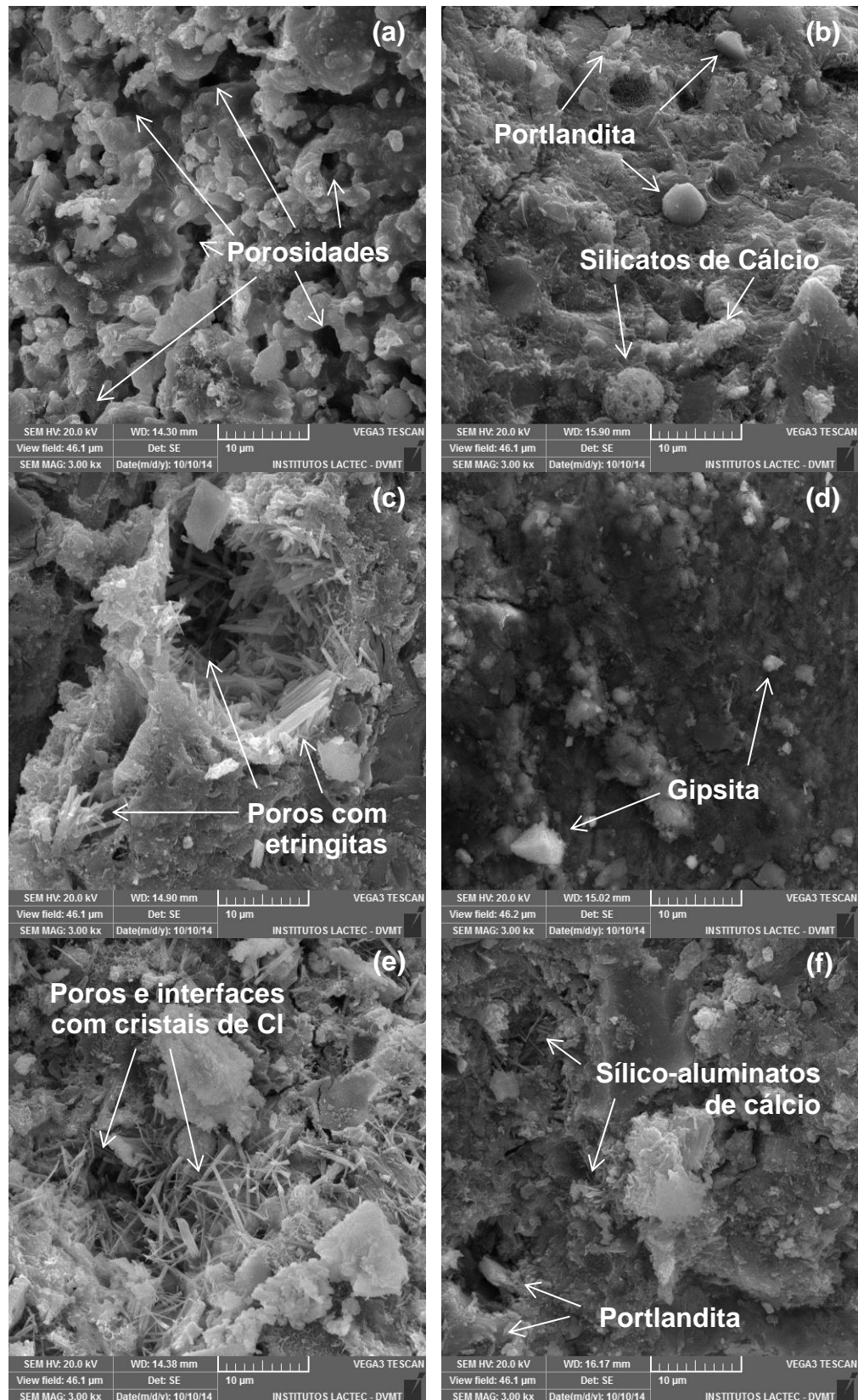


FIGURA 4.29. Imagem por SEM dos concretos CR (a/c/e) e C4 (b/d/f), realizada após 300 dias de exposição em dessecador (a/b), em câmara de sulfato (2% SO_2) (c/d) e em câmara de névoa salina (5% NaCl) (e/f). As micrografias foram obtidas com ampliação de 3000 vezes, para destaque da microestrutura, e a identificação dos compostos foi realizada por EDS.

FONTE: O Autor, 2014.

A análise morfológica e química elementar de CR e C4 (FIGURAS 4.28 e 4.29) corroborou, então, com os demais resultados, de caracterização físico-química (FIGURA 4.25 a FIGURA 4.27; e TABELA 4.8), obtidos para os materiais e indicou a ocorrência de reações entre a nanoadição de Fe_3O_4 , os hidratos de cimento e os agentes agressivos iônicos, com a formação de subprodutos capazes de propiciar o empacotamento das partículas e o refinamento de poro, diminuindo, inclusive, o transporte de contaminantes até a região da armadura, e aumentando a estabilidade eletroquímica dos sistemas, conforme verificado por CV e EIS (FIGURA 4.20 a FIGURA 4.24). Em resumo, os estudos desenvolvidos com concreto bem como os resultados obtidos estão apresentados no fluxograma da FIGURA 4.30.

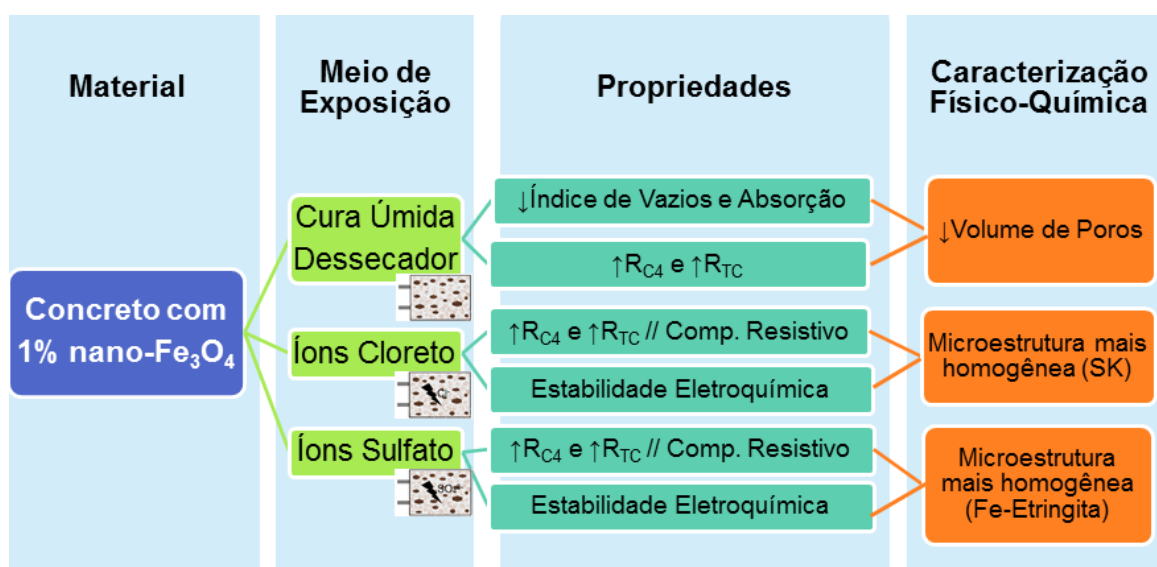


FIGURA 4.30. Representação esquemática dos estudos desenvolvidos e resultados obtidos para os concretos de referência e com adição de nano- Fe_3O_4 .

FONTE: O Autor, 2014.

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de metodologias para a caracterização e o acompanhamento do tipo (cura, cloreto ou sulfato) e a velocidade (andamento) da reação química de materiais cimentícios expostos em câmaras contendo agentes agressivos foi possível a partir da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Sobre amostras de argamassa e de concreto, estudadas ao longo de 300 dias de envelhecimento, os processos de cura da matriz cimentícia, ocorridos até os 91 dias, foram verificados pela alteração das propriedades elétricas do material. De forma análoga, os mecanismos de deterioração da pasta de cimento, submetida aos diferentes tipos de exposição (íons cloreto e sulfato), foram caracterizados, mesmo em estágios iniciais. Os resultados obtidos pela técnica eletroquímica foram ainda confirmados a partir da execução de ensaios complementares de caracterização físico-química da matriz cimentícia e da armadura de aço. Concluiu-se, portanto, que a técnica de EIS possibilitou o acompanhamento tanto da cura da matriz cimentícia quanto dos processos de deterioração da argamassa e de corrosão do concreto armado, expostos a meios agressivos contendo íons cloreto e sulfato, mesmo em estágios incipientes de degradação.

A preparação de concretos com 1% de nano adições de Fe_3O_4 , Al_2O_3 , TiO_2 e SiO_2 em substituição parcial ao cimento foi possível, sendo obtido um material de propriedades mecânicas similares às do concreto de referência após cura úmida. Destacou-se, neste estudo, o concreto com nano- Fe_3O_4 , que apresentou redução da absorção de água e do índice de vazios (20%), além de superior estabilidade eletroquímica e consequente menor susceptibilidade à corrosão, mesmo com a exposição em meios contendo íons cloretos e sulfatos, por 300 dias. Os mecanismos desenvolvidos na pasta de cimento e que conferiram essa melhora das propriedades foram identificados por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e por técnicas físico-químicas de caracterização da pasta de cimento. Concluiu-se que o elemento ferro, disponível na pasta devido à adição de nano-magnetita pode substituir o alumínio na formação dos sais de Friedel e da etringita (subprodutos da exposição do cimento a íons cloreto e sulfato, respectivamente), levando a formação dos sais de Kuzel e da Fe-etringita, os quais se acumularam nos

poros e vazios, proporcionando a obtenção de uma matriz cimentícia de microestrutura compacta e, conseqüentemente, de maior durabilidade mesmo diante da utilização em regiões de elevada agressividade ambiental.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De modo a propiciar a continuidade do estudo desenvolvido, com maior entendimento da caracterização de materiais cimentícios por espectroscopia de impedância eletroquímica e avaliação do efeito da utilização de nanomateriais em concreto, foram elencadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- estudo e desenvolvimento da técnica de caracterização dos mecanismos de deterioração ocorrentes em estruturas de concreto de campo por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), com correlação dos resultados obtidos com aqueles provenientes de técnicas consagradas;
- caracterização dos mecanismos de deterioração ocorrentes em materiais cimentícios por efeitos combinados de contaminantes (exposição simultânea a íons cloreto, sulfato e ao dióxido de carbono) por espectroscopia de impedância eletroquímica;
- desenvolvimento de metodologias de dosagem específicas para concretos contendo nano-adições, de modo a garantir a homogênea dispersão das partículas;
- avaliação do comportamento da adição de nano- Fe_3O_4 em concretos e argamassas de cimento Portland expostos por intervalos de tempo superiores a 300 dias de envelhecimento acelerado e natural em meios similares aos desenvolvidos nesta tese;
- caracterização dos concretos contendo adição de nano- Fe_3O_4 frente à deterioração por reação álcali-agregado ou carbonatação;
- estudo e desenvolvimento de materiais de reparo do tipo calda de cimento com adição de nanomateriais (em especial o nano- Fe_3O_4) específicos para utilização em estruturas expostas a regiões de elevada agressividade ambiental;
- estudo e desenvolvimento de uma pasta de cimento nano-gel Fe_3O_4 para tratamento superficial de materiais cimentícios ou para proteção inicial da barra de aço carbono;

- desenvolvimento de aditivos com nanopartículas de Fe_3O_4 em suspensão para utilização no preparo seguro de concretos e argamassas com estas adições;
- avaliação do desempenho e estabilidade eletroquímica de concretos contendo adições de outros nanomateriais, como por exemplo o nano- TiO_2 , exposto a meios de elevada agressividade ambiental.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. (1983). NBR 8094:1983. *Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à névoa salina - Método de ensaio* . Brasil.
- ABNT. (1983). NBR 8096:1983. *Material metálico revestido e não-revestido - Corrosão por exposição ao dióxido de enxofre - Método de ensaio*. Brasil.
- ABNT. (1997). NBR 11578:1991. *Cimento Portland composto - Especificação*. Brasil.
- ABNT. (1997). NBR 7215:1997. *Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão* . Brasil.
- ABNT. (1998). NBR NM 76:1998. *Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine)* . Brasil.
- ABNT. (2000). NBR NM 23:2000. *Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica* . Brasil.
- ABNT. (2001). NBR 14656:2001. *Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio* . Brasil.
- ABNT. (2001). NBR NM 30:2001. *Agregado miúdo - Determinação da absorção de água* . Brasil.
- ABNT. (2001). NBR NM 49:2001. *Agregado miúdo - Determinação de impurezas orgânicas*. Brasil.
- ABNT. (2003). NBR 5738:2003. *Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova*. Brasil.
- ABNT. (2003). NBR NM 248:2003. *Agregados - Determinação da composição granulométrica* . Brasil.
- ABNT. (2003). NBR NM 43:2003 . *Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal* . Brasil.
- ABNT. (2003). NBR NM 46:2003. *Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 um, por lavagem* . Brasil.
- ABNT. (2003). NBR NM 65:2003. *Cimento Portland - Determinação do tempo de pega* . Brasil.
- ABNT. (2005). NBR 9778:2005. *Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica*. Brasil.

- ABNT. (2006). NBR 12655:2006. *Concreto de cimento Portland - Preparo, controle e recebimento - Procedimento* . Brasil.
- ABNT. (2006). NBR NM 45:2006. *Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios* . Brasil.
- ABNT. (2007). NBR 5739:2007. *Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos de concreto*. Brasil.
- ABNT. (2007). NBR 6118. *Projeto de estruturas de concreto - Procedimento*. Brasil.
- ABNT. (2008). NBR 15577:2008. *Agregados - Reatividade álcali-agregado*. Brasil.
- ABNT. (2008). NBR 8522:2008. *Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão*. Brasil.
- ABNT. (2009). NBR 7211:2009. *Agregados para concreto - Especificação*. Brasil.
- ABNT. (2009). NBR 9917:2009. *Agregados para concreto- Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis* . Brasil.
- ABNT. (2009). NBR NM 53:2009. *Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água* . Brasil.
- ABNT. (2010). NBR 7218:2010. *Agregados — Determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis* . Brasil.
- ABNT. (2011). NBR 7222:2011. *Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos*. Brasil.
- ABNT. (2012). NBR 11579:2012. *Cimento Portland — Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 μm (nº 200)*. Brasil.
- ABNT. (2012). NBR 11582:2012. *Cimento Portland — Determinação da expansibilidade Le Chatelier* . Brasil.
- ABNT. (2012). NBR NM 11-2:2012 . *Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxidos principais por complexometria. Parte 2: Método ABNT*. Brasil.
- ABNT. (2012). NBR NM 15:2012. *Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel* . Brasil.
- ABNT. (2012). NBR NM 18:2012. *Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo* . Brasil.
- ABNT. (2012). NBR NM 21:2012. *Cimento Portland - Análise química - Método optativo para a determinação de dióxido de silício, óxido de alumínio, óxido férrico, óxido de cálcio e óxido de magnésio*. Brasil.

- ABNT. (2013). NBR 10786:2013. *Concreto endurecido — Determinação do coeficiente de permeabilidade a água*. Brasil.
- ABNT. (2014). NBR 13583:2014. *Cimento Portland — Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio*. Brasil.
- ABNT. (2014). NBR 6118. *Projeto de estruturas de concreto — Procedimento*. Brasil.
- ACI Committee 201. (2008). 201-2R-08. *Guide to Durable Concrete*. Farmington Hills, Michigan, Estados Unidos: American Concrete Institute.
- AHMAD, S. (2003). Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - a review. *Cement and Concrete Composites*, pp. 459-471.
- AITCIN, P. C. (10 de Julho de 2000). Cements of yesterday and today; Concrete of tomorrow. *Cement and Concrete Research*, pp. 1349-1359.
- AITCIN, P. C. (2003). The durability characteristics of high performance concrete: a review. *Cement & Concrete Composites*, pp. 409-420.
- AMIN, M. S., EL-GAMAL, S. M., & HASHEM, F. S. (2013). Effect of addition of nano-magnetite on the hydration characteristics of hardened Portland cement and high slag cement pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112, pp. 1253–1259.
- ANDRADE, C., KEDDAM, M., NÓVOA, X., PÉREZ, M., RANGEL, C., & TAKENOUTI, H. (2001). Eletrochemical behaviou of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry. *Eletrochimica Acta*, 46, pp. 3905-3912.
- ANDRADE, C., MERINO, P., NÓVOA, X., PÉREZ, M., & SOLER, L. (1995). Passivation of reinforcing steel in concrete. *Materials Science Forum*, 192-194, pp. 891-898.
- ANGST, U., ELSENER, B., LARSEN, C., & VENNESLAND, O. (2011). Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring if initiation stage and chloride threshold values. *Corrosion Science*, 53, pp. 1451-1464.
- ARAÚJO, F., & HELENE, P. (2008). Realcalinização Eletroquímica: Técnica Preventiva ou de Reabilitação? *Revista Concreto e Construção*, 50.
- ARIFFIN, M., BHUTTA, M., HUSSIN, M., MOHD TAHIR, M., & AZIAH, N. (2013). Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, pp. 80-86.

- ASLANI, F., & NEJADI, S. (25 de abril de 2012). Mechanical properties of conventional and self-compacting concrete: An analytical study. *Construction and Building Materials*, pp. 330-347.
- ASTM. (1989). ASTM G106:89/2010. *Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*. Estados Unidos: ASTM International.
- ASTM. (2009). ASTM C 876-09. *Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*. Estados Unidos: Standard Worldwide.
- ATAHAN, H., & DIKME, D. (2011). Use of mineral admixtures for enhanced resistance against sulfate attack. *Construction and Building Materials*, 25, pp. 3450-3457.
- BAO, Y., TIAN, L., & GONG, J. (2010). Absorbing and Mechanical Properties of Cement-Based Composites with Nano-Titanic Oxide Absorbent. *Advanced Materials Research*, pp. 558-561.
- BASHEER, L., KROPP, J., & CLELAND, D. (2001). Assesement of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Construction and Building Materials*, pp. 93-103.
- BEHFARNIA, K., & SALEMI, N. (2013). The effects of nano-silica and nano-alumina on frost resistance of normal concrete. *Construction and Building Materials*, 48, pp. 580-584.
- BIRNIN-YAURI, U., & GLASSER, F. (1998). Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Its solid solutions and their role in chloride binding. *Cement and Concrete Research*, 28, pp. 1713-1723.
- BONATO, M., BRAGANÇA, M., PORTELLA, K., VIEIRA, M., ESMANHOTO, E., CERQUEIRA, D., et al. (Julho de 2014). Method for determining the photocatalytic potential of portland cement mortar containing TiO_2 for decomposing the pollutant nitrogen monoxide. *Química Nova*.
- BONDARENKO, A. (2012). Analysis of large experimental datasets in electrochemical impedance spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, pp. 41-50.
- BOWEN, P., & CARRY, C. (2002). From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides. *Powder Technology*, pp. 248-255.

- BULLARD, J., JENNINGS, H., LIVINGSTON, R., NONAT, A., SCHERER, G., SCHWEITZER, J., et al. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 1208–1223.
- CABRINI, M., LORENZI, S., & PASTORE, T. (2014). Cyclic voltammetry evaluation of inhibitors for localized corrosion in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, pp. 156–164.
- CARVALHO, J. D. (2008). Sobre as Origens e Desenvolvimento do Concreto. *Revista Tecnológica*, 19-28.
- CASCUDO, O. (1997). *O controle da corrosão de armaduras de concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas*. São Paulo: Pini.
- CASTELA A S, S. D. (2013). Influence of unsupported concrete media in corrosion assessment for steel reinforcing concrete by electrochemical impedance spectroscopy . *Electrochimica Acta*, <http://dx.doi.org/10>.
- CERQUEIRA, D., PORTELLA, K., PORTELLA, G., CABUSSÚ, M., MACHADO, E., SILVA, G., et al. (2012). Deterioration rates of metal and concrete structures in coastal environment of the South and Northeast Brazil: case studies in the Pontal do Sul, PR, and Costa do Sauípe, Bahia. *Procedia Engeneering*, 42, pp. 384 – 396.
- CHENG, T.-P., LEE, J.-T., & TSAI, W.-T. (1990). Corrosion of reinforcements in artificial sea water and concentrated sulfate solution. *Cement and Concrete Research*, 20, pp. 243-252.
- CHOI, Y., KIM, J., & LEE, K. (2006). Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete. *Corrosion Science*, pp. 1733-1745.
- CHRISTENSEN, B. J. (1994). Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation and application. *Journal of American Ceramic Society*, 77, pp. 2789-2804.
- COLLEPARDI, M. (2003). A state-of-art review in delayed ettringite attack on concrete. *Cement and Concrete Composites*, 25, pp. 401-407.
- Companhia Paranaense de Energia Elétrica. (13 de junho de 2012). *COPEL*. Acesso em 17 de agosto de 2012, disponível em Geração - Visão Geral: <http://www.copel.com/hpcopel/root/nivel2.jsp?endereco=%2Fhpcopel%2Froot%2Fpagcopel2.nsf%2Fdocs%2F86108AB3CF1D4E5F032574120060B8F0>

- DEYAB, M., & KEERA, S. (2012). Cyclic voltammetric studies of carbon steel corrosion in chloride-formation water solution and effect of some inorganic salts. *Egyptian Journal of Petroleum*, pp. 31–36.
- DIAMOND, S. (28 de Fevereiro de 2004). The microstructure of cement paste and concrete - a visual primer. *Cement & Concrete Composites*, pp. 919-933.
- FAMY, C., & TAYLOR, H. (Julho-Agosto de 2001). Ettringite in Hydration of Portland Cement Concrete and its Occurrence in Mature Concretes. *ACI Materials Journal*, 98(4), pp. 350-356.
- FELIU, GONZÁLEZ, J. A., MIRANDA, J. M., & FELIU, V. (2005). Possibilities and problems of in situ techniques for measuring steel corrosion rates in large reinforced concrete structures. *Corrosion Science*, pp. 217-238.
- FELIU, V., GONZÁLEZ, J., ANDRADE, C., & FELIU, S. (3 de março de 1998). Equivalent Circuit for Modelling the Steel-Concrete Interface. I. Experimental Evidence and Theoretical Predictions. *Corrosion Science*, pp. 975-993.
- FORD, S., SHANE, J., & MASON, T. (1998). Assignment of features in impedance spectra of cement-paste/steel system. *Cement and Concrete Research*, 28, pp. 1737-1751.
- FREIRE, L., CATARINO, M., GODINHO, M., FERREIRA, M., FERREIRA, M., SIMÕES, A., et al. (2012). Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. *Cement & Concrete Composites*, 34, pp. 1075-1081.
- GERENGI, H., KOCAK, Y., JAZDZEWSKA, A., KURTAY, M., & DURGUN, H. (2013). Electrochemical investigations on the corrosion behavior of reinforcing steel in diatomite- and zeolite-containing concrete exposed to sulphuric acid. *Construction and Building Materials*, 49, pp. 471-477.
- GIVI, A., RASHID, S., AZIZ, F., & SALLIED, M. (2011). Particle size effect on the permeability properties of nano-SiO₂ blended Portland cement concrete. *Journal of Composite Materials*, pp. 1173-1180.
- GLASSER, F., MARCHAND, J., & SAMSOM, E. (10 de Setembro de 2007). Durability of concrete - Degradation phenomena involving detrimental chemical reaction. *Cement and Concrete Research*, pp. 226-246.
- GLEITER, H. (2000). Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, pp. 1-29.

- GOKCE, A., NAGATAKI, S., SAEKI, T., & HISADA, M. (2004). Freezing and thawing resistance of air-entrained concrete incorporating recycled coarse aggregate: The role of air content in demolished concrete. *Cement and Concrete Research*, pp. 799-806.
- GONZÁLEZ, J., MIRANDA, J., & FELIU, S. (2004). Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete. *Corrosion Science*, pp. 2467-2485.
- GORETTA, K., BURDT, M., CUBER, M., PERRY, L., SINGH, D., WAGH, A., et al. (1999). Solid-particle erosion of Portland cement and concrete. *Wear*, pp. 106-112.
- HE, F., SHI, C., YUAN, Q., CHEN, C., & ZHENG, K. (2012). AgNO₃-based colorimetric methods for measurement of chloride penetration in concrete. *Construction and Building Materials*, 26, pp. 1-8.
- HIDALGO, A., PETIT, S., DOMINGO, C., ALONSO, C., & ANDRADE, C. (2007). Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralization of their alkaline nature. Part I: Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, pp. 63-70.
- HIME, W., & MATHER, B. (1999). "Sulfate attack", or is it? *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 789-791.
- HOCELLA JR., M. F. (2002). Nanoscience and technology: the next revolution in the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters Frontiers*, pp. 593-605.
- Instituto Socioambiental. (s.d.). *Socioambiental*. Acesso em 17 de agosto de 2012, disponível em Notícias - Especial Belo Monte: <http://www.socioambiental.org/esp/bm/inv.asp>
- ISMAIL, M., & OHTSU, M. (2006). Corrosion rate of ordinary and high-performance concrete subjected to chloride attack by AC impedance spectroscopy. *Construction and Building Materials*, 20, pp. 458-469.
- JI, T. (2005). Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 1943-1947.
- JO, B., KIM, C., TAE, G., & PARK, J. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials*, 21, pp. 1351-1355.

- KANNING, R., PORTELLA, K., BRAGANÇA, M., BONATO, M., & SANTOS, J. (2014). Banana leaves ashes as pozzolan for concrete and mortar of Portland cement. *Construction and Building Materials*, 54, pp. 460-465.
- KMITA, A. (2000). A new generation of concrete in civil engeneering. *Journal of Materials Processing Technology*, pp. 80-86.
- KOLEVA, D., van BREUGEL, K., de WIT, J., van WESTING, E., COPUROGLU, O., VELEVA, L., et al. (2008). Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part I: Microstructural observations and electrical properties. *Materials Characterization*, 59, pp. 290-300.
- KOLEVA, D., van BREUGEL, K., de WIT, J., van WESTING, E., COPUROGLU, O., VELEVA, L., et al. (2008-2). Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breackdown to multi-phase interface structures. Part II: Pore network, electrical properties and electrochemical response. *Materials Characterization*, 59, pp. 801-815.
- KRÓLIKOWSKI, A., & KUZIAKI, J. (2011). Impedance study on calcium nitrite as a penetrating corrosion inhibitor for steel in concrete. *Electrochimica Acta*, pp. 7845-7853.
- LANNEGRAN, R., RAMOS, G., & TALERO, R. (2001). Estado del conocimiento sobre la sal de Friedel. *Materiales de Construcción*, 51, pp. 63-71.
- LI, H., XIAO, H., & OU, J. (2004). A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research*, 34, pp. 435-438.
- LI, H., XIAO, H., GUAN, X., WANG, Z., & YU, L. (2014). Chloride diffusion in concrete containing nano-TiO₂ under coupled effect of scouring. *Composites: Part B*, 56, pp. 698-704.
- LI, H., ZHANG, M., & OU, J. (2006). Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. *Wear*, 260, pp. 1262-1266.
- LI, H., ZHANG, M., & OU, J. (2007). Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. *International Journal of Fatigue*, 29, pp. 1292-1301.
- LI, Z., WANG, H., HE, S., LU, Y., & WANG, M. (2006). Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters*, 60, pp. 356-359.

- MACDONALD, J. R. (1992). Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, pp. 289-305.
- MANOHARAN, M. (2008). Research on the frontiers of materials science: The impact of nanotechnology on new material development. *Technology in Society*, pp. 401-404.
- MARTÍNEZ, I., & ANDRADE, C. (2008). Application of EIS to cathodically protected steel: Tests in sodium chloride solution and in chloride contaminated concrete. *Corrosion Science*, pp. 2948-2958.
- MATSCHEI, T., LOTHENBACH, B., & GLASSER, F. (2007). The AFm phase in Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 37, 118-130.
- MEHTA, P. K., & MONTEIRO, P. J. (2008). *Concreto - Microestrutura, Propriedades e Materiais*. São Paulo: IBRACON.
- MEIRA, G., ANDRADE, C., ALONSO, C., BORBA JR., J., & PADILHA JR., M. (10 de Março de 2010). Durability of concrete structures in marine atmosphere zones: The use of chloride deposition rate on the wet candle as an environmental indicator. *Cement & Concrete Composites*, pp. 427-435.
- MELO, J., & TRICHÊS, G. (2012). Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NOx). *Building and Environment*, pp. 127-133.
- MERCADO, H., LORENTE, S., & BOURBON, X. (2012). Chloride diffusion coefficient: A comparison between impedance spectroscopy and electrokinetic tests. *Cement & Concrete Composites*, pp. 68-75.
- MONTEIRO, I., BRANCO, F., BRITO, J., & NEVES, D. (2012). Statistical analysis of the carbonatation coefficient in open air concrete structures. *Construction and Building Materials*, 29, pp. 263-269.
- MONTEIRO, P., & KURTIS, K. (10 de Dezembro de 2002). Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, pp. 987-993.
- MORRIS, W., VICO, A., VAZQUEZ, M., & SANCHEZ, S. (2002). Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. *Corrosion Science*, pp. 81-99.
- MÖSCHNER, G., LOTHENBACH, B., ROSE, J., ULRICH, A., FIGI, R., & KRETZSCHMAR, R. (2008). Solubility of Fe-ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp. 1-18.

- NANUM NANOTECNOLOGIA S.A. (Junho de 2011). *NANUM NANTOTECNOLOGIA S.A.* Acesso em 03 de Julho de 2012, disponível em <http://www.nanum.com.br>
- OLIVEIRA, I., CAVALARO, S., & AGUADO, A. (2013). New kinetic model to quantify the internal sulfate attack in concrete. *Cement and Concrete Research*, 43, pp. 95-104.
- OLLIVIER, J., MASO, J., & BOURDETTE, B. (1995). Interfacial Transition Zone in Concrete. *Advanced Cement Based Materials*, pp. 30-38.
- PACHECO, W., SEMAAN, F., ALMEIDA, V., RITA, A., & AUCÉLIO, R. (2013). Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Revista Virtual de Química*, 5, pp. 516-537.
- PORRO, A., DOLADO, J., GAITERO, J., & MANZANO, H. (2010). Nanotechnology and Concrete. *Journal of the Transportation Research Board*, pp. 127-129.
- PORTELLA, K., GARCIA, C., VERGÉS, G., JOUKOSKI, A., FREIRE, K., & CORRÊA, A. (2006). Desempenho físico químico de metais e estruturas de concreto de redes de distribuição de energia: estudo de caso na região de Manaus. *Química Nova*, 29, 724-734.
- POURSAEE. (2010). Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, pp. 1451-1458.
- QIAO, G., & OU, J. (2007). Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA. *Electrochimica Acta*, 52, pp. 8008–8019.
- RASHAD, A. (2013). Review: A synopsis about the effect of nano-Al₂O₃, nano-Fe₂O₃, nano-Fe₃O₄ e nano-clay on some properties of cementitious materials – A short guide for Civil Engineer. *Materials Design*, 52, pp. 143-157.
- RIBEIRO, D., SALES, A., DE SOUSA, C., ALMEIDA, F., CUNHA, M., LOURENÇO, M., et al. (2014). *Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise*. Rio de Janeiro: Elsevier.
- RILEM. (1988). CPC 18:1988. *Measurement of hardened concrete carbonation depth*.
- ROCHA, F., CAMPOS, H., SOARES-ANDRADE, T., ROQUITSKI, A., & MEDEIROS, M. (2014). Influência da Espessura de Cobrimento e da Contaminação por Cloretos nas Leituras de Potencial de Corrosão das Armaduras. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, 8(2), pp. 43-53.

- SAID, A., ZEIDAN, M., BASSOUNI, M., & TIAN, Y. (2012). Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials*, 36, pp. 838-844.
- SANCHEZ, F., & SOBOLEV, K. (15 de Maio de 2010). Nanotechnology in concrete - a review. *Construction and Building Materials*, pp. 2060-2071.
- SCRIVENER, K., & NONAT, A. (2011). Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 651–665.
- SCRIVENER, K., & YOUNG, J. (1995). *Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-based Systems*. Boston: E & FN Spon.
- SERDAR, M., ZULJ, L., & BJEGOVIC, D. (2013). Long-term corrosion behavior of stainless reinforcing steel in mortar exposed to chloride environment. *Corrosion Science*, 69, pp. 149-157.
- SHEKARI, A. H., & RAZZAGHI, M. S. (2011). Influence of nano particles on durability and mechanical properties of high performance concrete. *Procedia Engineering*, 14, pp. 3036-3041.
- SHI, X., XIE, N., FORTUNE, K., & GONG, J. (2012). Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview. *Construction and Building Materials*, 30, pp. 125-138.
- SIMS, I., & BROWN, B. (2003). Concrete Aggregates. In: P. HEWLETT, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (pp. 907-1015). Elsevier.
- Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. (2013). *snic.org.br*. Acesso em 24 de Junho de 2014, disponível em Sindicato Nacional da Indústria do Cimento: <http://www.snic.org.br/numeros/numeros.asp?path=ConsumoRegional2013.gif>
- SONG, G. (2000). Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. *Cement and Concrete Research*.
- SURYAVANSHI, A., SCANTLEBURY, J., & LYON, S. (1995). The binding of chloride ions by sulphate resistant portland cement. *Cement and Concrete Research*, pp. 581-592.
- TALERO, R. (2012). Synergic effect of Friedel's salt from pozzolan and from OPC co-precipitating in a chloride solution. Constr Build Mater. *Construction and Building Materials*, 33, pp. 164-180.
- TAYLOR, H. F. (1990). *Cement Chemistry*. San Diego: Academic Press Limited.

- TIKALSYA, P., ROYA, D., SCHEETZ, B., & KRIZE, T. (2002). Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement. *Cement and concrete research*, pp. 1239-46.
- TSIVILIS, S., KAKALI, G., CHANIOTAKIS, E., & SOUVARIDOU, A. (1998). A study on the hydration of portland limestone cement by means of TG. *Journal of Thermal Analysis*, pp. 863-870.
- TÜRKMEN I, G. M. (2003). Influence of mineral admixtures on the some properties and corrosion of steel embedded in sodium sulfate solution of concrete. *Materials Letters*, 57, pp. 3222-3233.
- VALENZA, J. J., & SCHERER, G. W. (2007). A review of salt scaling: II. Mechanism. *Cement and Concrete Research*, pp. 1022-1034.
- VEDALAKSMI, R., SARASWATHY, V., SONG, H., & PALANISWAMY, N. (2009). Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete using Warburg diffusion coefficient. *Corrosion Science*, pp. 1299-1307.
- VERA, R., VILLARROEL, M., VERA, E., & ORTIZ, C. (2009). Corrosion products on reinforcement in concrete in marine and industrial environments. *Materials Chemistry and Physics*, 114, pp. 467-474.
- YANG, H., JIANG, L., ZHANG, Y., PU, Q., & XU, Y. (24 de Novembro de 2011). Predicting the calcium leaching behavior of cement pastes in aggressive environments. *Construction and Building Materials*, pp. 88-96.
- ZHANG, M., CHEN, J., LV, Y., WANG, D., & YE, J. (2013). Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate-chloride ions. *Construction and Building Materials*, 39, pp. 26-32.
- ZHU, W., BARTOS, P., & PORRO, A. (2004). Application of nanotechnology in costruction - Summary of a state-of-the-art report. *Materials and Structures*, 37, pp. 649-658.

APÊNDICES

APÊNDICE 1-	DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS E CONCRETOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	158
APÊNDICE 2-	AJUSTE DE CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES PARA ANÁLISE MATEMÁTICA DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS E CONCRETOS PELA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	163

APÊNDICE 1- DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS E CONCRETOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A caracterização de argamassas e concretos por espectroscopia de impedância eletroquímica foi desenvolvida com a análise dos diagramas de Bode obtidos, conforme apresentado no capítulo 4. A opção por esta representação dos dados ocorreu, pois, a partir dos diagramas de Bode é possível observar, de forma direta, o intervalo de frequências correspondentes aos processos em análise, bem como os resultados obtidos para o ângulo de fase.

Outro diagrama que pode ser utilizado, de forma complementar, para análise dos resultados de EIS obtidos é o do Plano Complexo ou de Nyquist. Nas FIGURAS A.1 a A.3 estão apresentados os diagramas de Nyquist obtidos para as argamassas e nas FIGURAS A.4 a A.9 àqueles verificados para os concretos com e sem a adição de nano- Fe_3O_4 .

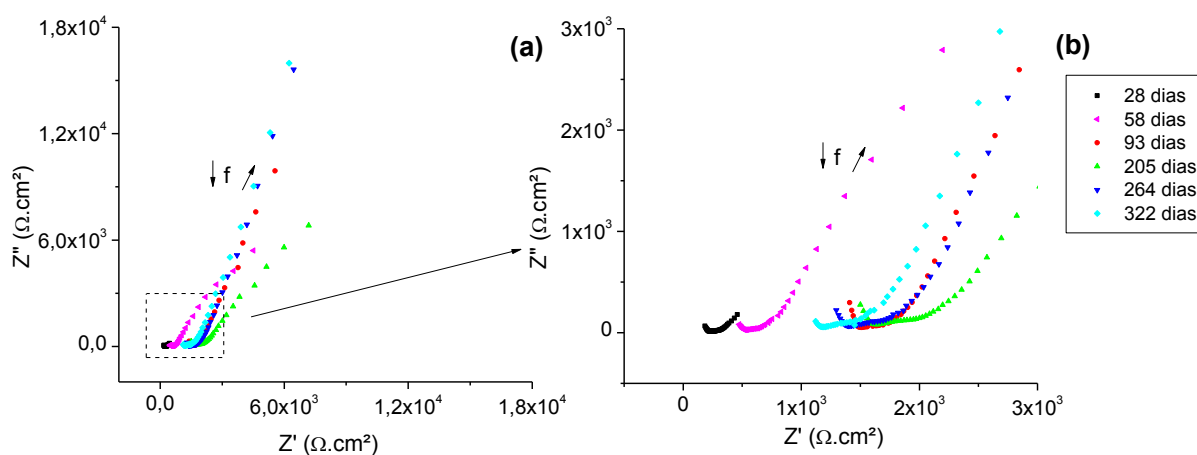


FIGURA A.1. Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIS de argamassa armada, curada em câmara úmida por 28 dias e mantida em dessecador, sendo (a) o espectro completo e (b) o detalhamento (ampliação) da região em destaque. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mV, em potencial de circuito aberto, em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Fonte: O Autor, 2014.

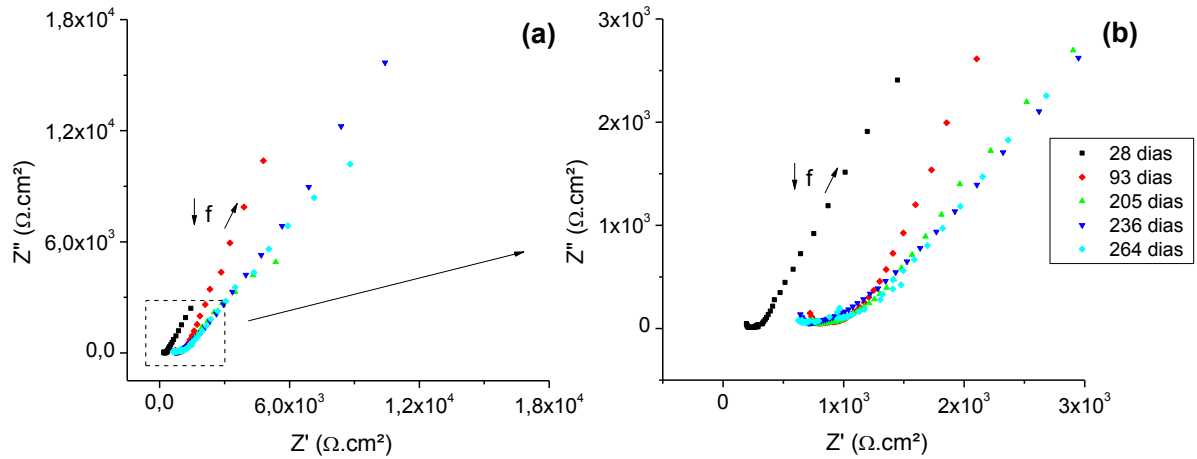


FIGURA A.2. Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIS de argamassa armada, curada em câmara úmida por 28 dias e mantida em câmara de dióxido de enxofre (2% SO₂), sendo (a) o espectro completo e (b) o detalhamento (ampliação) da região em destaque. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mv, em potencial de circuito aberto, em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Fonte: O Autor, 2014.

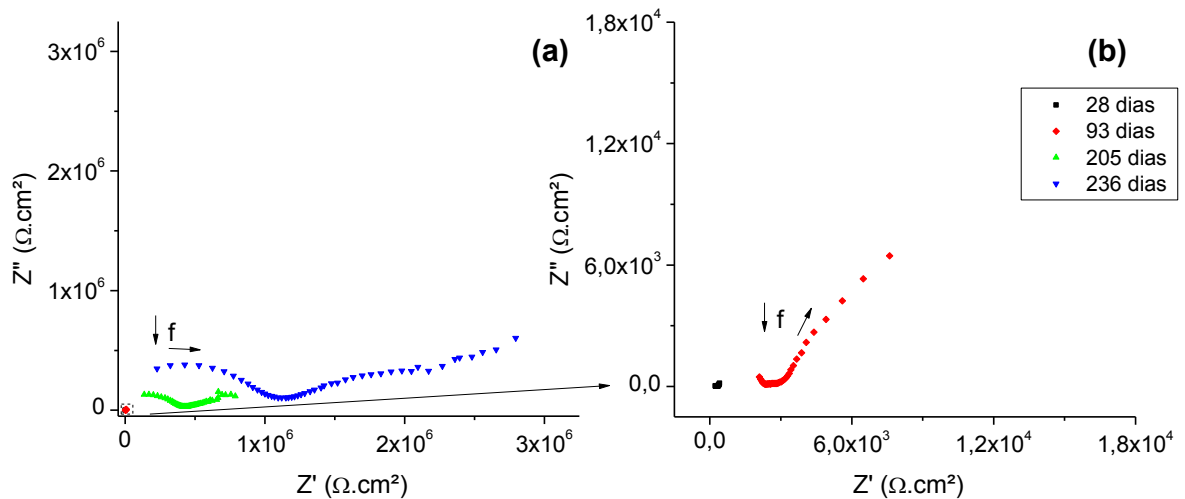


FIGURA A.3. Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIS de argamassa armada, curada em câmara úmida por 28 dias e mantida em câmara de névoa salina (5% NaCl), sendo (a) o espectro completo e (b) o detalhamento (ampliação) da região em destaque. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mv, em potencial de circuito aberto, em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Fonte: O Autor, 2014.

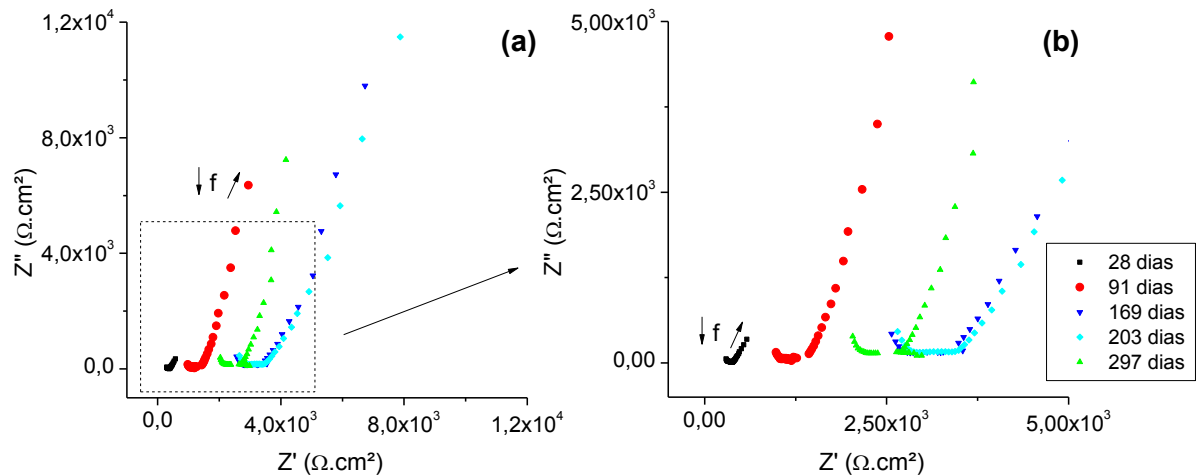


FIGURA A.4. Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIS de concreto armado de referência (CR), curado em câmara úmida por 28 dias e mantido em dessecador, sendo (a) o espectro completo e (b) o detalhamento (ampliação) da região em destaque. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mv, em potencial de circuito aberto, em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Fonte: O Autor, 2014.

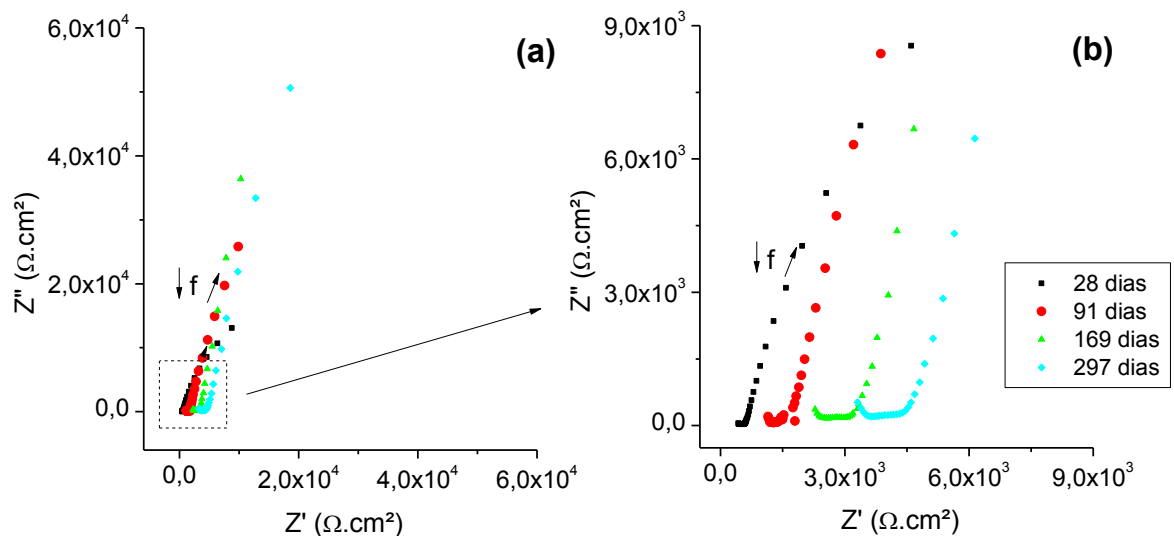


FIGURA A.5. Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIS de concreto armado com 1% nano- Fe_3O_4 (C4), curado em câmara úmida por 28 dias e mantido em dessecador, sendo (a) o espectro completo e (b) o detalhamento (ampliação) da região em destaque. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mv, em potencial de circuito aberto, em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Fonte: O Autor, 2014.

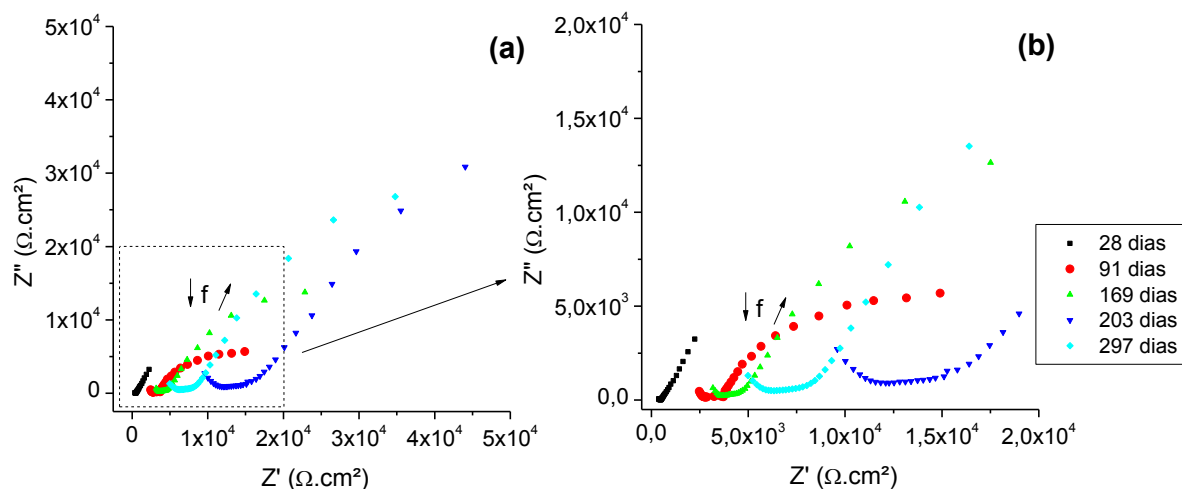


FIGURA A.6. Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIS de concreto armado de referência (CR), curado em câmara úmida por 28 dias e mantido em câmara de dióxido de enxofre (2% SO₂), sendo (a) o espectro completo e (b) o detalhamento (ampliação) da região em destaque. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mv, em potencial de circuito aberto, em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Fonte: O Autor, 2014.

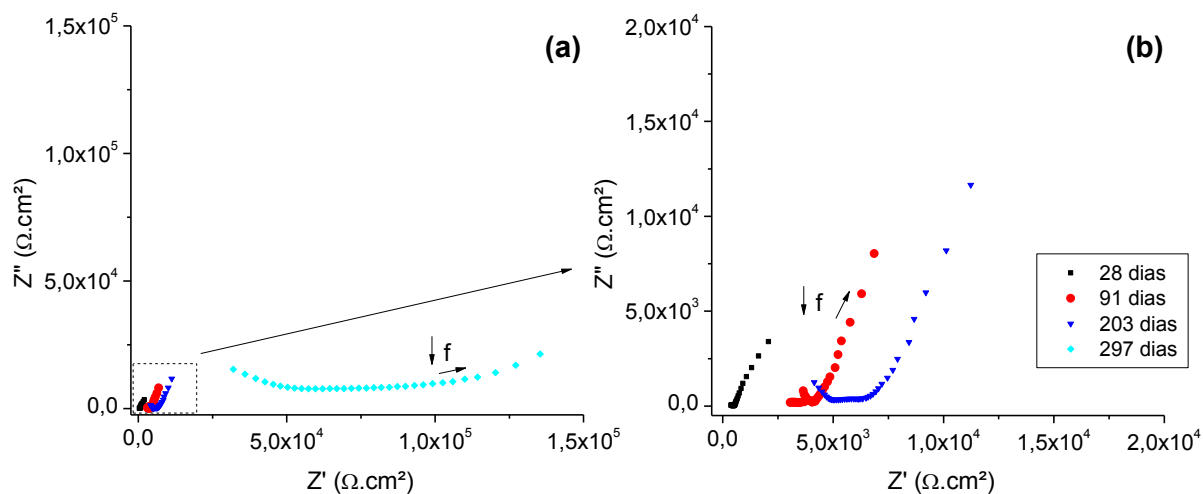


FIGURA A.7. Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIS de concreto armado com 1% nano-Fe₃O₄ (C4), curado em câmara úmida por 28 dias e mantido em câmara de dióxido de enxofre (2% SO₂), sendo (a) o espectro completo e (b) o detalhamento (ampliação) da região em destaque. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mv, em potencial de circuito aberto, em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Fonte: O Autor, 2014.

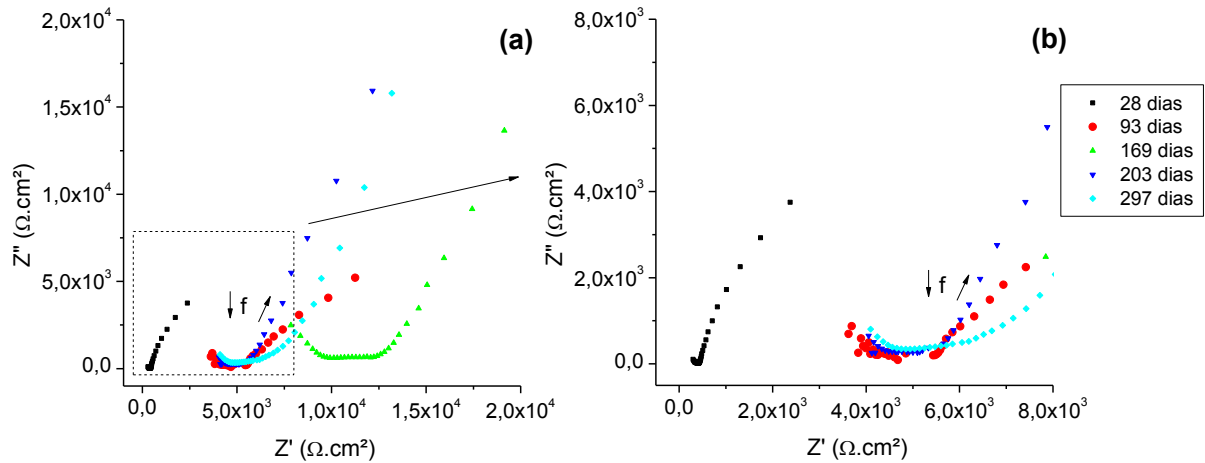


FIGURA A.8. Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIS de concreto armado de referência (CR), curado em câmara úmida por 28 dias e mantido em câmara de névoa salina (5% NaCl), sendo (a) o espectro completo e (b) o detalhamento (ampliação) da região em destaque. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mv, em potencial de circuito aberto, em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Fonte: O Autor, 2014.

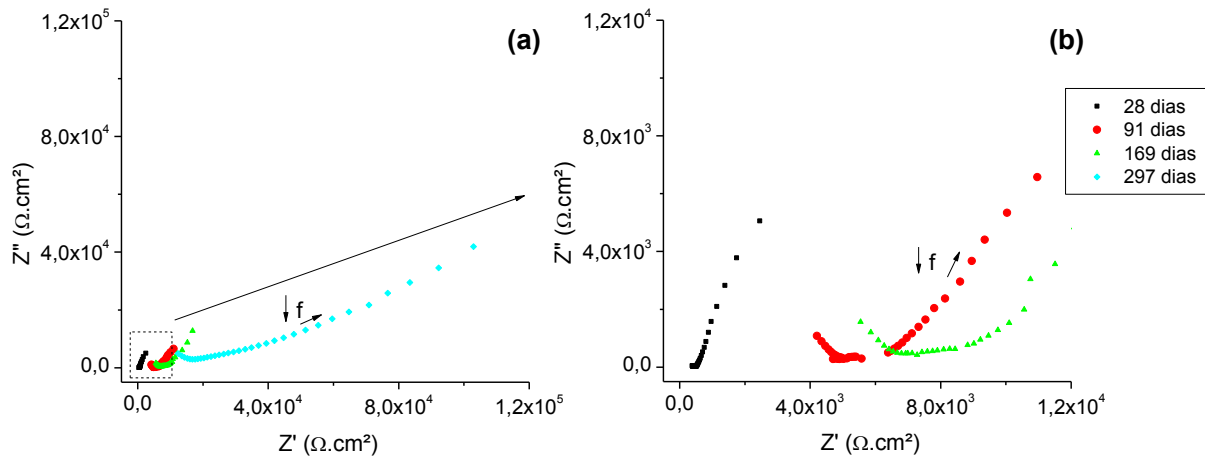


FIGURA A.9. Diagrama de Nyquist obtido para a análise de EIS de concreto armado com 1% nano- Fe_3O_4 (C4), curado em câmara úmida por 28 dias e mantido em câmara de névoa salina (5% NaCl), sendo (a) o espectro completo e (b) o detalhamento (ampliação) da região em destaque. Espectro obtido para a faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, com uma amplitude de 25 mv, em potencial de circuito aberto, em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Fonte: O Autor, 2014.

APÊNDICE 2- AJUSTE DE CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES PARA ANÁLISE MATEMÁTICA DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS E CONCRETOS PELA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Os resultados obtidos pela caracterização de argamassas e concretos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foram analisados matematicamente, com ajuste de circuitos equivalentes para obtenção dos parâmetros elétricos do material. Esta análise foi realizada com base nas metodologias propostas por KOLEVA, *et al.* (2008-2) e por SERDAR, ZULJ, & BJEGOVIC (2013), sendo para tal, utilizado o software ZView.

Os modelos matemáticos utilizados (FIGURA A.10) permitiram, então, a aproximação de valores numéricos para as propriedades elétricas das argamassas e concretos trabalhados. Os resultados obtidos estão apresentados nas TABELAS A.1 e A.2.

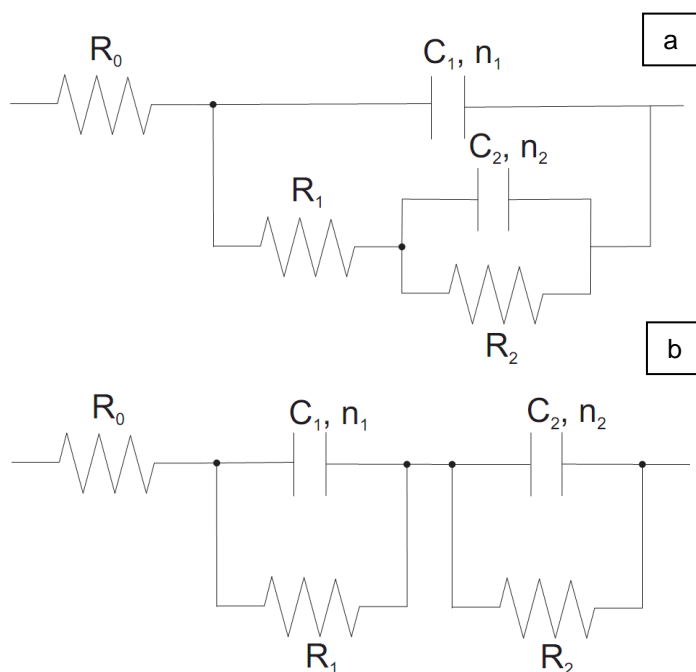


FIGURA A.10. Modelos de circuitos elétricos equivalentes utilizados para obtenção dos parâmetros elétricos das argamassas e concretos, a partir da caracterização por EIS. Metodologia proposta por KOLEVA, *et al.* (2008-2) e por SERDAR, ZULJ, & BJEGOVIC (2013), sendo (a) o modelo aplicado para ajuste das curvas dos materiais em cura ou em início de degradação e (b) voltado para estudo de processos avançados de dissolução/corrosão.

Fonte: O Autor, 2014.

TABELA A.1. Parâmetros relativos à argamassa armada, exposta aos meios referência, 5% NaCl e 2% SO₂, obtidos por meio do ajuste de circuitos equivalentes nos espectros de EIS.

FONTE: O Autor, 2014.

Parâmetros EIS	Meio de Exposição	28 dias	91 dias	205 dias	236 dias	264 dias	322 dias
R_0 ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	Referência	0,43	2,9	3,1	--	2,9	2,4
	5% NaCl	0,49	4,5	250	1200	0,002	--
	2% SO ₂	0,46	1,6	1,5	--	1,5	1,6
R_1 ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	Referência	0,17	0,67	1,2	--	1,1	0,93
	5% NaCl	0,12	1,6	410	740	120000	--
	2% SO ₂	0,36	0,66	0,95	--	1,8	1,1
C_1 ($10^{-6} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Referência	440	44	32	--	29	31
	5% NaCl	340	33	0,0005	0,0006	0,0014	--
	2% SO ₂	320	47	52	--	40	27
n_1	Referência	0,5	0,7	0,5	--	0,75	0,71
	5% NaCl	0,39	0,50	0,67	0,68	0,40	--
	2% SO ₂	0,67	0,69	0,53	--	0,57	0,58
OCP (mV)	Referência	-580	-140	-320	--	-270	-210
	5% NaCl	-570	-300	-470	-510	-540	--
	2% SO ₂	-360	-130	-290	--	-160	-72
R_2 ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	Referência	22	18000	390	--	180000	180000
	5% NaCl	1800	83	18000	3800	160000	--
	2% SO ₂	18000	500000	64	--	18000	180
C_2 ($10^{-6} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Referência	4300	170	150	--	120	120
	5% NaCl	7400	200	0,69	0,099	0,00008	--
	2% SO ₂	390	170	190	--	55	91
n_2	Referência	0,56	0,77	0,68	--	0,8	0,8
	5% NaCl	0,64	0,79	0,19	0,39	0,75	--
	2% SO ₂	0,77	0,78	0,73	--	0,67	0,69

TABELA A.2. Parâmetros relativos aos concretos armados, com e sem adição de nano-Fe₃O₄, expostos aos meios referência, 5% NaCl e 2% SO₂, obtidos por meio do ajuste de circuitos equivalentes nos espectros de EIS.

FONTE: O Autor, 2014.

Parâmetros EIS	Meio de Exposição	28 dias		91 dias		297 dias	
		CR	C4	CR	C4	CR	C4
R_0 ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	Referência	0,32	0,39	1,07	1,34	2,69	3,55
	5% NaCl	0,35	0,38	4,28	4,84	4,48	10,31
	2% SO ₂	0,32	0,40	2,00	4,05	4,20	24,72
R_1 ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	Referência	0,06	0,20	0,54	0,71	0,96	1,10
	5% NaCl	0,21	0,13	1,02	2,59	3,31	49,75
	2% SO ₂	0,18	0,13	1,99	1,38	4,17	2,97
C_1 ($10^{-6} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Referência	329,50	79,24	431,50	5,74	39,42	18,44
	5% NaCl	126,71	121,95	101,32	152,16	53,40	9,95
	2% SO ₂	57,26	185,76	38,37	950,45	12,30	0,01
n_1	Referência	0,50	0,47	0,63	0,82	0,49	0,65
	5% NaCl	0,37	0,52	0,53	0,62	0,45	0,25
	2% SO ₂	0,43	0,50	0,30	0,84	0,35	0,70
OCP (mV)	Referência	-644	-142	-146	-173	-100	-39
	5% NaCl	-429	-181	-333	-298	-175	+45
	2% SO ₂	-584	-184	-314	-75	-64	+26
R_2 ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	Referência	--	81,86	--	353,74	--	717,24
	5% NaCl	--	3187,80	13,08	176,78	86,99	36901,00
	2% SO ₂	2460,00	42,92	18,30	361,91	170,73	--
C_2 ($10^{-6} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Referência	--	931,34	2369,60	677,51	966,22	349,96
	5% NaCl	5812,40	3077,90	1240,80	1059,00	785,38	26,08
	2% SO ₂	2525,20	4065,40	531,47	1198,00	215,77	--
n_2	Referência	0,65	0,86	0,89	0,89	0,74	0,87
	5% NaCl	0,76	0,82	0,71	0,66	0,83	0,36
	2% SO ₂	0,67	0,82	0,81	0,82	0,71	--